I.

Über

# Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure.

II.

# Über Derivate des Isodiazomethans.

III.

# Über nitrosaminsaure Salze,

Die Zwischenprodukte zwischen Nitroso- und Diazo-Körpern.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 9. JULI 1901

VON

MARTIN LEHMANN

AUS

BERNSDORF (O.-L.)

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

---

WÜRZBURG.

Franz Scheiner, Kunstanstalt.

1901.

MEINER LIEBEN MUTTER
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0263

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

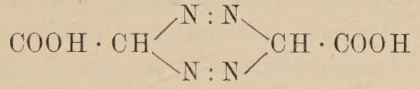
**Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch**

für die Überlassung der Themata, sowie für die mir bei der Ausführung der Arbeiten freundlich gewährte Unterstützung und das in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank ausspreche.

I.

# Über Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydraziessigsäure.

Unter den Umwandlungsprodukten der Curtius'schen sogenannten Triazoessigsäure, d. i. der von Hantzsch und Silberrad [1]) als Bisdiazoessigsäure erkannten Verbindung:



fällt die bereits von Curtius [2]) als Triazoxyessigsäure kurz beschriebene Säure von der empirischen Formel $C_2 H_2 N_2 O_3$ durch ihre intensiv rote Farbe auf. Diese Säure musste damals natürlich als Abkömmling der sogenannten Triazoessigsäure die Formel $C_6 H_6 N_6 O_9$ erhalten. Im Anschluss an die oben citierte Arbeit, in der die Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester als dimolekular erkannt wurden, ist auch diese rote Säure von neuem im chemischen Institut der Universität Würzburg untersucht worden, und zwar zuerst durch Herrn Dr. Fritz Mayer. Nachdem derselbe an der Fortführung seiner orientierenden Versuche verhindert war, habe ich die Arbeit fortgesetzt und mit folgendem Resultat abgeschlossen:

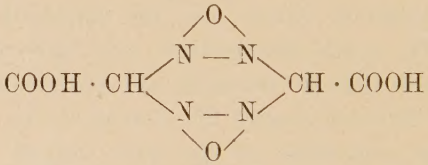
Die rote Säure, die am besten aus reiner Bisdiazoessigsäure durch Behandeln mit Stickstoffdioxyd entsteht, ist nicht trimolekular, sondern gleich der Bisdiazoessigsäure bimolekular. Sie besitzt die Molekularformel

[1]) Ber. d. d. chem. Gessch. 33, 58.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 38, 557.

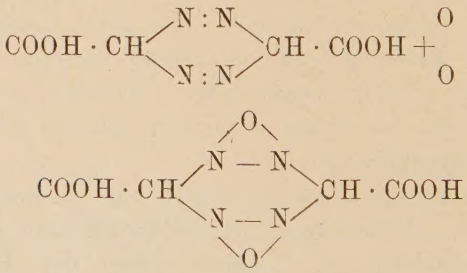
$C_4 H_4 N_4 O_6$ und entsteht aus Bisdiazoessigsäure einfach durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nach der Gleichung:

$$C_2 H_2 N_4 (COOH)_2 + 2\,NO_2 = 2\,NO + C_2 H_2 N_4 O_2 (COOH)_2$$

Diese Oxydation der Bisdiazoessigsäure ist keine Hydroxylierung, die neue Säure ist also keine Alkoholsäure von der Formel $[COOH \cdot C\,(OH)\,N_2]_2$, da sie sehr leicht, d. h. schon durch Schwefelwasserstoff wieder zu der ursprünglichen Bisdiazoessigsäure reduciert wird. Die zwei Sauerstoffatome werden vielmehr von den Stickstoff-Atomen fixiert, gemäss der empirischen Formel $(COOH \cdot CHN_2\,O)_2$. Dadurch gelangt man mit Rücksicht auf die von Hantzsch und Silberrad ermittelte Strukturformel der Bisdiazoessigsäure zu der Auffassung der roten Säure als Bisazoxyessigsäure,

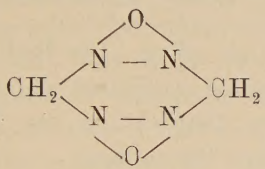


wonach die zweimal vorhandene Azogruppe der Bisdiazoessigsäure durch $N_2\,O_4$ in die Azoxygruppe verwandelt wird.



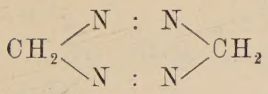
wässriger Lösung unbegrenzt haltbar. Die sauren Salze zersetzen sich dagegen ebenso wie die wässrige Lösung der freien Säure ungemein schnell in die später zu beschreibende Hydraziessigsäure.

Bei gelindem Erhitzen der Dikarbonsäure entsteht, freilich nur in minimaler Menge, unter Abspaltung von Kohlendioxyd das durch die Purpurfarbe seines Dampfes höchst charakteristische Bisazoxymethan,

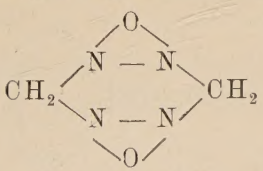


Dieser einfachste Repräsentant einer neuen Körperklasse, für den das der obigen Formel entsprechende Molekulargewicht bestimmt werden konnte, ist dem Bisdiazomethan (Bis-azomethan) in seinen Eigenschaften im allgemeinen ähnlich, namentlich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser, neutrale Reaktion und Indifferenz gegen Säuren und Basen.

Dagegen ist er schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig und sehr wenig beständig. Durch Schwefelwasserstoff wird Bisazoxymethan in Bisdiazomethan übergeführt, woraus sich unzweideutig eine analoge Constitution der beiden Körper ergiebt:



Bisdiazomethan



Bisazoxymethan.

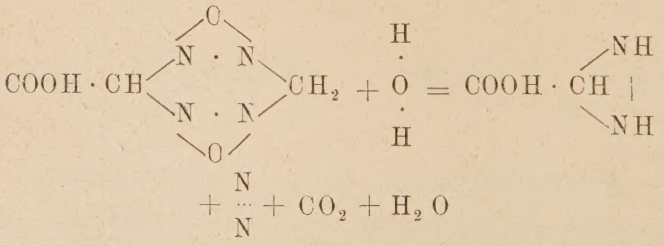
Diese Reduktion entspricht der Überführung der Bisazoxyessigsäure in Bis (di) azoessigsäure; allein während

umgekehrt letztere auch zu ersterer oxydiert werden kann, lässt sich Bisdiazomethan z. B. durch $N_2O_4$ nicht zu Bisazoxymethan oxydieren; es wird hierbei zerstört.

Einer ganz anderen Reihe gehört die weisse Säure an, die durch Zersetzung der Bisazoxyessigsäure mittels Wasser entsteht. Dieselbe ist die bisher unbekannte einfachste Hydrazifettsäure, also Hydraziessigsäure. $COOH \cdot CH\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}$, deren Existenzfähigkeit Curtius [1]) glaubte bezweifeln zu sollen. Die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure durch Wasser erfolgt unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff gemäss der Gleichung:

$$COOHCH(N_4O_2)CH \cdot COOH + H_2O = COOH \cdot CH(N_2H_2) + CO_2 + N_2 + H_2O$$

Der Vorgang dürfte etwa so zu erklären sein, dass ähnlich dem Übergang von Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glykolsäure, das Molekül der Bisazoxyessigsäure durch Einwirkung von Wasser zur einen Hälfte intramolekular oxydiert und zerstört, zur andern Hälfte reduciert wird, und so Hydraziessigsäure als Bruchstück liefert. Noch anschaulicher wird der Vorgang durch die Annahme, dass die Dikarbonsäure zuerst in Kohlensäure und Monosäure, letztere sodann im Sinne nachstehender Gleichung zerfällt:



[1]) Berichte 27/777.

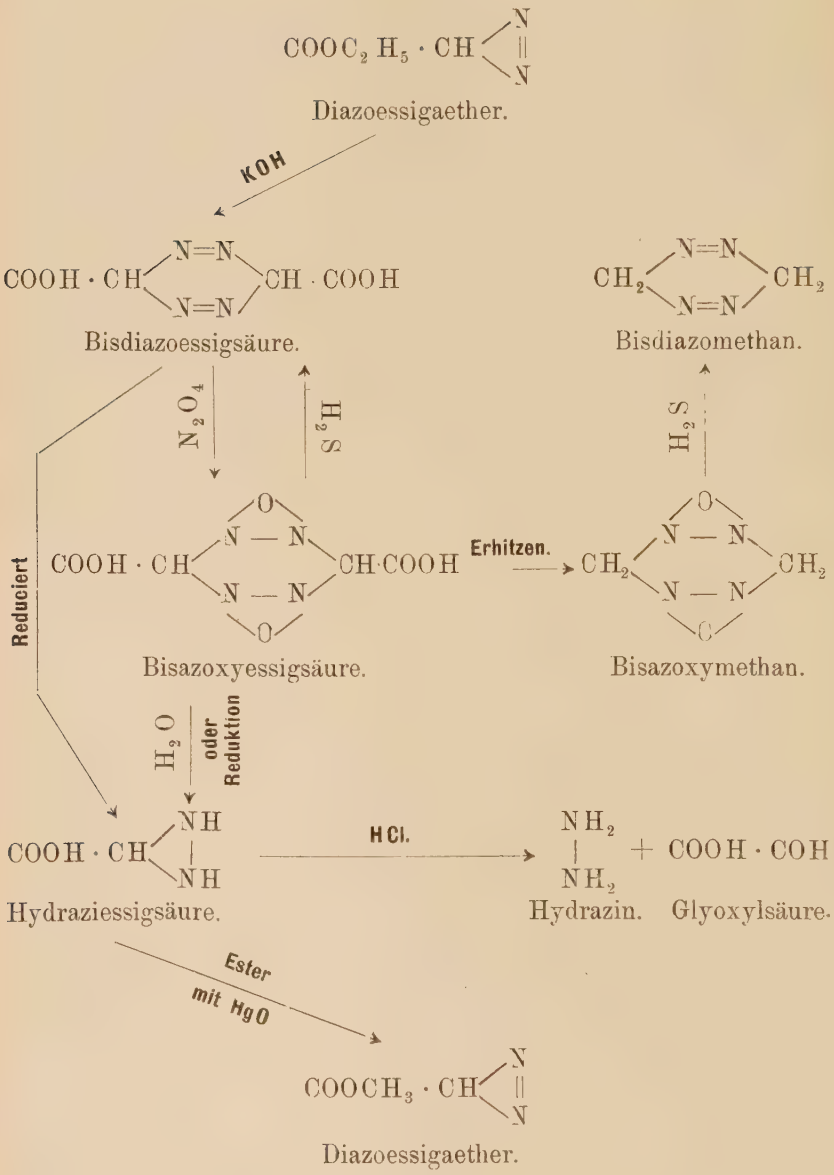
Die Hydraziessigsäure entsteht übrigens auch, wie nachträglich gefunden wurde, durch Reduktion sowohl von Bisazoxyessigsäure als auch von Bisdiazoessigsäure in neutraler oder alkalischer Lösung durch Natriumamalgam, ist jedoch hier durch ein Silbersalz abzuscheiden und daher weniger bequem rein zu erhalten, als nach obigem Verfahren.

Hydraziessigsäure ist eine starke Säure, deren Salze jedoch keine besonders bemerkenswerten Eigenschaften zeigen; dagegen sind ihre Ester durch Leichtlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und gestatteten, das Molekulargewicht kryoskopisch entsprechend der Formel $C_2 H_4 N_2 O_2$ zu ermitteln. Hervorzuheben ist, dass die Ester durch Einwirkung von Quecksilberoxyd glatt zu Diazoessigaether oxydiert werden:

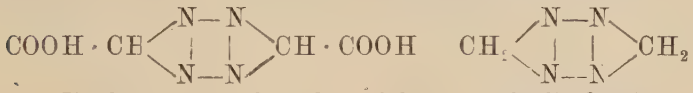
$$COOC_2H_5 \cdot CH\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + H_2O = COOC_2H_5 \cdot CH\begin{matrix}N\\N\end{matrix} + H_2O + H_2$$

Mit Wasser, leichter mit verdünnten Säuren, spaltet sich Hydraziessigsäure in Hydrazin und primär wohl in Glyoxylsäure. Doch wurden stets erhebliche, obgleich wechselnde Mengen von Oxalsäure gefunden, so dass die Glyoxylsäure grösstenteils in Oxalsäure und Glykolsäure gespalten worden sein muss.

In nachstehender Tabelle sind die Umwandlungsprodukte der Bisazoxyessigsäure übersichtlich zusammengestellt.


COOC2H5 · CH
N
N
Diazoessigaether.
KOH
COOH · CH
N=N
N=N
CH · COOH
Bisdiazoessigsäure.
CH2
N=N
N=N
CH2
Bisdiazomethan.
N2O4
H2S
H2S
Reduciert
COOH · CH
O
N — N
N — N
O
CH·COOH
Bisazoxyessigsäure.
Erhitzen.
CH2
O
N — N
N — N
O
CH2
Bisazoxymethan.
H2O
oder Reduktion
COOH · CH
NH
NH
Hydraziessigsäure.
HCl.
NH2
NH2
+ COOH · COH
Hydrazin.
Glyoxylsäure.
Ester
mit HgO
COOCH3 · CH
N
N
Diazoessigaether.

In den vorhergehenden Formeln für Bisazoxyessigsäure und Bisazoxymethan, ja auch für die Bisdiazoessigsäure ist die Struktur der Ringe $C_2N_4$ und $C_2N_4O_2$ übrigens nicht definitiv bestimmt; es ist im Gegenteil zu erwägen, ob wegen der Leichtigkeit, mit der aus Diazoessigester, $COOC_2H_5 \cdot CH\langle{}^{N}_{\|}{}_{N}$, die dimolekulare Säure entsteht, und mit der sich letztere z. B. bei der Reduktion und Zersetzung durch Wasser wieder in die monomolekulare Hydraziessigsäure spaltet, nicht vielmehr die beiden ursprünglichen Diazostickstoffatome, $C\langle{}^{N}_{\|}{}_{N}$, wenigstens durch eine Bindung mit einander in Beziehung bleiben, so dass auch folgende Strukturformeln für die Bisdiazoverbindungen in Betracht kommen.

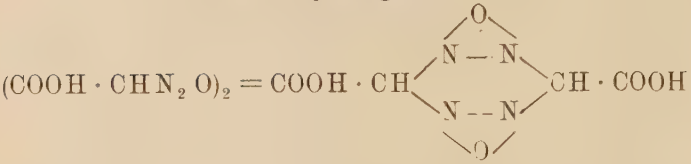


Freilich würde dies dazu führen, auch die Strukturformel der Bisazoxyessigsäure entsprechend umzuformen und das ergiebt, wie nicht weiter ausgeführt werden soll, neue Schwierigkeiten, so dass die obigen Formeln als die bequemsten beibehalten werden sollen.

Auch sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Nomenklatur dieser Verbindungen an einer Inkonsequenz leidet. Denn das Polymere der Diazoessigsäure, $(COOH \cdot CHN_2)_2$ ist als Bis-Diazoessigsäure, dagegen das Oxydationsprodukt der letzteren als Bis-azoxyessigsäure bezeichnet worden, während danach doch die ursprüngliche Bisdiazoessigsäure „Bis-azoessigsäure“ zu nennen wäre. Da aber auch diese Bezeichnung aus hier nicht näher zu entwickelnden Gründen weder ganz korrekt noch zweckmässig ist, soll die einmal vorgeschlagene und eingeführte Nomenklatur vorläufig nicht abgeändert werden.

# Experimenteller Teil.

## Bisazoxyessigsäure.



Bei seinen ersten Versuchen zur Darstellung der Säure wurde von Dr. Mayer nach dem von Curtius [1]) angedeuteten Verfahren gearbeitet, nach welchem Salpetrigsäuredämpfe über wasserhaltige Bisdiazoessigsäure, bezw. in eine Lösung ihres Natriumsalzes geleitet werden. Ausbeute und Reinheit der Substanz liessen jedoch, wie verschiedene Analysen lehrten, hierbei erheblich zu wünschen übrig. Ebenso ungünstige Resultate erhält man, wenn Bisdiazoessigsäure mit flüssigem Stickstoffperoxyd unter Kühlung bis zum Verschwinden der roten Dämpfe verrieben wird.

Analysenreine Säure entsteht dagegen in fast quantitativer Ausbeute nach folgender Vorschrift aus ganz reiner, nach dem von Hantzsch und Silberrad angegebenen Verfahren [2]) hergestellter Bisdiazoessigsäure.

20 Gramm trockner, fein verriebener Bisdiazoessigsäure werden in einem Becherglas unter beständigem Rühren bei Eiskühlung einem konstanten Strome von getrocknetem, gasförmigen Stickstoffdioxyd (aus Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 und arseniger Säure) solange ausgesetzt, bis sich eine Probe des sofort purpurrot werdenden Präparates in wenig kaltem Wasser mit carminroter Farbe langsam, aber völlig klar löst. Diese Lösung muss bei gelungener Operation nach einiger Zeit farblos werden und darf alsdann eine Reaktion auf

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38/557.
[2]) Berichte, 33/77.

Oxalsäure nicht geben. Die Einwirkung von gasförmigen Stickstoffdioxyd geht augenblicklich, aber im Gegensatz zu dem leicht zu energisch wirkenden flüssigen Stickstoffperoxyd, nur unter mässiger Erwärmung vor sich und ergiebt bei guter Kühlung fast quantitativ sofort ein reines Präparat. Aus 20 Gramm Bisdiazoessigsäure wurde die gleiche Menge Bisazoxyessigsäure erhalten. Die so gewonnene Säure wird auf einer Thonplatte zur Entfernung anhaftender Stickoxydverbindungen über Natronkalk im Vakuum getrocknet. Sie stellt ein purpurrotes, dem Quecksilberjodid gleichendes, feincrystallinisches Pulver dar und ist längere Zeit ohne nachweisbare Zersetzung haltbar. Erst allmählig tritt ein schwacher Geruch nach Cyan auf. Bei 148 ° (Curtius giebt 140 ° an) zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen, unter Entwicklung eines purpurroten Dampfes, der sich zu strahligen Krystallen von Bisazoxymethan (siehe später) verdichtet.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_4 H_4 N_4 O_6$ | Ber. C = 23,52 | H 1,96 | N 27,45 |
| | Gef: [1]) 23,49 | „ 2,01 | „ 27,51 |
| | [2]) 23,50 | „ 1,97 | „ 27,99 |

Bisazoxyessigsäure ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, doch erteilt sie denselben schwache Rosafärbung; etwas löslicher ist sie in Alkohol und Wasser, deren carminrote Lösungen stark sauer reagieren, sich jedoch rasch, namentlich bei gelindem Erwärmen, unter Gasentwicklung zersetzen. Mit 1 Mol. Natron giebt sie eine nur kurze Zeit haltbare, ebenfalls rote Lösung, in der sich, ähnlich wie in der rein wässrigen Lösung, unter Entfärben in wenigen Tagen die später zu beschreibende Hydraziessigsäure bildet. Unbegrenzt haltbar scheint dagegen eine Lösung mit 2 Mol. Natron zu sein, denn es lässt sich aus derselben noch nach

halbjährigem Stehen das neutrale rote Natriumsalz durch Eindunsten erhalten. Überschüssiges concentriertes Alkali zersetzt die Säure fast augenblicklich, wobei die Lösung eine schwarzbraune Färbung annimmt, während neutrale Lösungen dadurch kaum verändert werden.

Bei diesen Versuchen wurde ferner bemerkt, dass wasserhaltige Bisdiazoessigsäure auch durch andere Oxydationsmittel als Stickstoffdioxyd in Bisazoxyessigsäure übergeht. Lässt man z. B. fein pulverisiertes Bisdiazoessigsäure-Dihydrat[1]) im Exsiccator neben einem Schälchen mit getrocknetem Brom stehen, oder leitet man über Bisdiazoessigsäure einen Strom von Chlorgas, so entsteht unter Bildung von Halagenwasserstoff augenblicklich Bisazoxyessigsäure.

$$C_2H_2N_4(COOH)_2 \cdot 2H_2O + 4Br = C_2H_2N_4O_2(COOH)_2 + 4HBr.$$

Obgleich die Gewinnung von Bisazoxyessigsäure auf Grund dieser Reaktionen sehr einfach erscheint, empfiehlt es sich doch, nach der eingangs gegebenen Vorschrift zu arbeiten, da sich das Reaktionsprodukt leichter von Stickoxyddämpfen befreien lässt, als von den Halagenwasserstoffsäuren. Sodann ist es auch ratsam, nicht grössere Mengen als 15—20 Gramm Bisdiazoessigsäure auf einmal zu verarbeiten, will man nicht Gefahr laufen, ein ungleichmässiges, mit unveränderter Bisdiazoessigsäure verunreinigtes Präparat zu erhalten.

Auf eine direkte Molekulargewichtsbestimmung der freien Säure musste bei ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und Alkohol und ihrer Unlöslichkeit in anderen Lösungsmitteln verzichtet werden, auch gelang es nicht, einen hierzu geeigneten, reinen Ester derselben darzustellen. Dass sie aber bimolekular ist, geht daraus hervor, dass das durch Abspaltung von Kohlensäure

[1]) Berichte 33/77.

entstandene Bisazoxymethan nachweislich bimolekular ist, sowie daraus, dass die Säure durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff wieder quantitativ in Bisdiazoessigsäure übergeht.

### Bisdiazoessigsäure aus Bisazoxyessigsäure.

Bisazoxyessigsäure wird in wenig Eiswasser durch Anreiben möglichst fein verteilt und unter guter Kühlung Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Reduktion geht zusehends unter Abscheidung von Schwefel vor sich. Die ausgeschiedene in dem Eiswasser fast unlösliche Bisdiazoessigsäure lässt sich leicht abfiltrieren und wird von dem anhaftenden Schwefel durch Extrahieren mit absolutem Alkohol befreit, der diesen frischgefällten, fein verteilten Schwefel sehr leicht löst. Das Produkt giebt nach dem Trocknen auf der Thonplatte alle für die Bisdiazoessigsäure charakteristischen Reaktionen und zeigt den der wasserhaltigen Säure eigenen Schmp. 152 °.

### Bisazoxyessigsaures Natrium.

$$C_2 H_2 N_4 O_2 (COONa)_2$$

ist von Dr. Mayer aus bisdiazoessigsaurem Natrium durch Behandeln mit Stickstoffperoxyddämpfen erhalten worden. In viel einfacherer Weise lässt sich das Salz jedoch darstellen, wenn man die berechnete Menge wässriger Natronlauge zu der mit Eiswasser aufgeschwemmten Säure zutropft und die entstandene neutrale Lösung im Vakuum eindunstet. Das neutrale Salz krystallisiert in Form flacher, wenig hygroskopischer, roter Blättchen.

Ein saures Alkali-Salz wurde in fester Form nicht isoliert. In wässriger Lösung ist es sehr unbeständig, denn, wie schon bemerkt, zersetzt sich eine rote Lösung

von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Natron schon nach einigen Tagen in der Kälte unter Entfärbung und enthält dann Hydraziessigsäure.

### Bisazoxyessigsaures Barium.

$C_2 H_2 N_4 O_2 (COO)_2 Ba$.

Versetzt man eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung von Bisazoxyessigsäure tropfenweise mit Chlorbarium, so fällt ein schwerer, orangegelber Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Salzsäure wieder löst. Das Salz wurde nach dem Trocknen im Exsiccator analysiert.

$C_4 H_2 N_4 O_6 Ba$. Ber: Ba.=40,51 % Gef: Ba.=40,37 %.

### Bisazoxyessigsaures Silber.

$C_2 H_2 N_4 O_2 (COO Ag)_2$.

Auf Zusatz der berechneten Menge Silbernitrat zu einer Lösung von neutralem bisazoxyessigsauren Natron entsteht zunächst eine violettrote, voluminöse Fällung, die sich nach einigen Augenblicken in einen dichten, dunkelgrünen, gegen Tageslicht unempfindlichen Niederschlag verwandelt. Eine Isolierung der primären, rotvioletten Fällung war nicht möglich, da sich dieser Niederschlag jedesmal schon während des Filtrierens in das dunkelgrüne Salz umsetzte. Dasselbe ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

$C_4 H_2 N_4 O_6 Ag_2$ Ber. Ag. 51,67. Gef. Ag. I. 51,51 %.
II. 51,64 %.

Bisazoxyessigsaures Silber explodiert beim Erhitzen im Schmelzröhrchen etwa bei 210 ° äusserst heftig; es ist löslich in Ammoniak und wird von Salpetersäure unter Ausscheidung der roten Säure zersetzt. Betupft

man dagegen das ganz trockne Salz mit wenig rauchender Salpetersäure, so färbt es sich tief violett und behält diese Färbung auch bei gelindem Erwärmen.

Eine ganz ähnliche Reaktion wird von Hantzsch und Silberrad in ihrer bereits citierten Arbeit [1]) als charakteristisch für Bisdiazoessigsäure angeführt: Das ursprünglich hellgelbe, bisdiazoessigsaure Silber färbt sich mit concentrierter Salpetersäure erst violett und giebt dann eine rote Lösung. Diese Farbenreaktion erklärt sich dadurch, dass das bisdiazoessigsaure Silber durch die concentrierte Salpetersäure zu bisazoxyessigsaurem Salz oxydiert wird und sich als solches gegen Salpetersäure nunmehr wie das obige grüne Silbersalz aus der roten Säure verhält.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass auch durch Doppelzersetzung ein dem Bariumsalz ähnelndes Calciumsalz der roten Säure, sowie die allerdings wenig beständigen Blei- und Quecksilbersalze erhalten, jedoch nicht rein dargestellt wurden. Aus allen diesen Salzen lässt sich auf vorsichtigen Zusatz von Säuren die Bisazoxyessigsäure wieder ausscheiden.

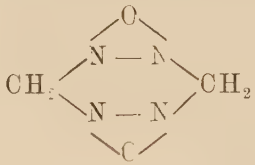
Löst man die Säure in etwas mehr als der berechneten Menge Ammoniak, so hinterbleibt nach dem Eindunsten der dunkelroten Lösung im Vakuum das rote Ammoniumsalz der Säure. Verdampft man die Lösung dagegen auf dem Wasserbade, so entfärbt sie sich sehr bald unter lebhafter Gasentwicklung und der Rückstand enthält Hydraziessigsäure.

**Methyl- und Aethyl-Ester der Bisazoxyessigsäure** entstehen, wie oben erwähnt, aus dem Silbersalz durch anhaltendes Erwärmen mit Jodmethyl, bezw. Jodaethyl als rote, zähe Öle. Da dieselben nicht krystallinisch

[1]) Berichte 33, 73.

erhalten werden konnten, vielmehr eine harzige Consistenz zeigten und deshalb nicht genügend rein zu erhalten waren, wurde von einer näheren Untersuchung abgesehen und nur konstatiert, dass sie sich durch vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder zu den Salzen der ursprünglichen Säure verseifen lassen.

**Bisazoxymethan.**



Wie schon Curtius mitgeteilt, jedoch nicht weiter verfolgt hat, wird die rote als Bisazoxyessigsäure erkannte Verbindung $C_4 H_4 N_4 O_6$ beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure tiefgreifend zersetzt, wobei sich ein purpurroter, stechend riechender Dampf entwickelt, der sich beim Abkühlen zu roten Krystallen verdichtet, während ein schwach gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagierender Rückstand hinterbleibt. Trotz der äusserst geringen Ausbeute gelang es, eine genügende Menge dieses merkwürdigen, roten Sublimats darzustellen, um die Constitution desselben und seine Eigenschaften ermitteln zu können. Eine nur einigermassen ergiebigere Darstellungsmethode zu finden, war trotz vieler Abänderungsversuche nicht möglich, vielmehr wurde das nachfolgende einfache Verfahren beibehalten.

Reine Bisazoxyessigsäure wird mit der dreifachen Menge von ausgeglühtem Seesand verrieben und in Portionen von $1^1/_2 - 2$ Gramm in sorgfältig getrockneten, etwa 15—20 Centimeter langen Reagiergläsern, die

nacheinander in ein Sandbad gesteckt werden, allmählich erwärmt, bis die roten Dämpfe aufzutreten beginnen; alsdann wird die Mündung der Gläser sofort mit einem Wattebausch verschlossen. Ohne weitere Wärmezufuhr geht die Reaktion schnell durch die ganze Masse vor sich; finden sich in der Beschickung noch rote Partikelchen unzersetzter Substanz, so ist von neuem gelinde zu erwärmen. Während sich die Wandungen der Reagiergläser unten mit Wasserdampf beschlagen, verdichtet sich der rote Dampf im oberen Teil derselben zu zarten, nadelförmigen Krystallen, die sich durch vorsichtiges Erhitzen von einer Stelle zur andern sublimieren lassen. Nach dem Erkalten wird die sehr geringe Substanzmenge möglichst schnell mit Hilfe einer geschorenen Federfahne gesammelt, auf einer Thonplatte sehr rasch abgepresst und sofort in das tarierte, mit Glasstöpsel verschliessbare Wägegläschen gebracht. Eine zu starke Erwärmung ist, ebenso wie die Verarbeitung grösserer Portionen von Bisazoxyessigsäure, beim Sublimationsversuch zu vermeiden, da sich sonst die Ausbeute an Sublimat noch mehr verringert. Diese ist schon bei allen Vorsichtsmassregeln äusserst schlecht. Aus 5 Gramm Bisazoxyessigsäure wurde selten mehr als 0,06—0,08 Gramm Bisazoxymethan, also 1—2 % der theoretischen Ausbeute, erhalten.

Indessen ist dieser kostbare Körper wenigstens sofort rein, denn die Analyse des nach obiger Vorschrift dargestellten Präparats stimmte ganz gut auf die Zahlen der Formel $C_2 H_4 C_4 O_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2 H_4 N_4 O_2$ | Berechnet | C 20,69 | H 3,45 | N | 48,27 % |
| | Gefunden | „ 20,15 | „ 3,60 | „ I | 48,76 „ |
| | | | | II | 48,45 „ |

Bei der Verbrennung wurde wegen der ungemeinen Leichtflüchtigkeit des Körpers ein sehr langes Ver-

brennungsrohr verwendet und mit Rücksicht auf den hohen Stickstoffgehalt zwei lange Kupferspiralen vorgelegt. Die Substanz wurde dazu in einem kleinen Röhrchen abgewogen, über das sich kapselartig ein etwas weiteres überschieben liess.

Das Molekulargewicht kryoskopisch in Benzollösung bestimmt, erwies sich der Formel $C_2 H_4 N_4 O_2$ entsprechend. Der Körper ist also sicher dimolekular und hiernach ist auch die ursprüngliche rote Säure mit Sicherheit dimolekular.

0,0896 Gramm Subst. in 14,964 Gramm Benzol gelöst. Depression 0,27 °.

0,0954 Gramm Subst. in 14,964 Gramm Benzol gelöst. Depression 0,29 °.

$C_2 H_4 N_4 O_2$. Ber. Mol.-Gew. 116.
Gefunden Mol.-Gew. I. 108, II. 107.

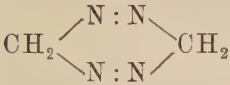
Bisazoxymethan bildet bis 2 Centimeter lange, meist kürzere, zarte, bisweilen verzweigte, purpurrote Nadeln und zeigt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr den scharfen Schmp. 75 °, verwandelt sich aber schon zwischen 30—40 ° in einen schweren, schön carminroten Dampf, der sich an den kalten Stellen des Reagierglases sofort wieder verdichtet. Seine Flüchtigkeit ist so gross, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur zusehends im Exsiccator verschwindet. Mit Wasser bildet es leicht eine ziegelrote Lösung von neutraler Reaktion. Noch leichter wird es von den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin etc. und zwar mit tiefroter Farbe aufgenommen, so dass es durch letztere aus einer wässrigen Lösung grösstenteils ausgeschüttelt werden kann; jedoch lässt es sich wegen seiner Flüchtigkeit nicht durch Verdunsten der genannten Lösungsmittel

wiedergewinnen. Weder mit Säuren noch mit Basen bildet es Salze; Silbernitrat und Quecksilberchlorid werden schon in der Kälte nach kurzer Zeit reduciert. Es ist auch an sich sehr zersetzlich. Die vollständig trocknen Krystalle werden nämlich trotz Aufbewahrens über Natronkalk im gutgekühlten Exsiccator bald feucht, nehmen eine braunrote Farbe an, und zerfliessen nach einigen Tagen zu einer sauer reagierenden Masse, in der noch vereinzelte Krystalle von unzersetztem Bisazoxymethan eingebettet sind.

Die Bildung des Bisazoxymethans aus seiner Dicarbonsäure gemäss der Gleichung

$$C_4 H_4 N_4 O_6 = C_2 H_4 N_4 O_2 + 2CO_2$$

verläuft, wie schon bemerkt, nur minimal in diesem Sinne; im Gegenteil überwiegen, entsprechend der sehr schlechten Ausbeute, weiter gehende Zersetzungen. Erhitzt man nämlich nur so lange, als rote Dämpfe entweichen, so hinterbleibt ein gelblicher, in Wasser leicht löslicher, sauer reagierender Rückstand. Derselbe entwickelt aber bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe, die sich ebenfalls zu einem krystallinischen Sublimat verdichten, das zufolge des Schmelzpunktes von 148 ° und seiner Reaktionen als Bisdiazomethan (C-Dihydrotetrazin)



erkannt wurde. Dieser gelbliche Rückstand besteht also offenbar aus stark verunreinigtem Bisdiazomethan, denn er ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid Niederschläge wie Bisdiazomethan.

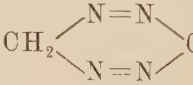
Versuche, die sehr geringe Ausbeute an Bisazoxymethan durch veränderte Versuchsbedingungen zu verbessern, waren erfolglos. Das Silbersalz der Bisazoxyessigsäure verpufft auch bei vorsichtigstem Erhitzen,

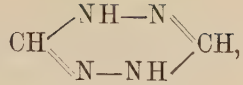
ohne merkliche Mengen von Bisazoxymethan zu erzeugen. Als die Säure mit Benzol, indem sie selbst unlöslich, das Bisazoxymethan jedoch leicht löslich ist, eingeschlossen und im Paraffinbade langsam erhitzt wurde, trat zwar zwischen 70 und 80 ° bereits eine lebhafte Gasentwicklung, trotzdem aber kein Bisazoxymethan auf. Das Benzol blieb völlig farblos, dagegen sinterte die Substanz allmählich mehr und mehr zusammen und wurde schliesslich teigig und graugelb. Die entwickelten Gasblasen erwiesen sich als ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff. Das Benzol verdunstete ohne Rückstand zu hinterlassen, dagegen enthielt die gelbliche, feste Masse wesentliche Mengen unreiner Hydraziessigsäure.

### Bisdiazomethan aus Bisazoxymethan

entsteht am leichtesten durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_2H_4N_4O_2 + 2H_2S = C_2H_4N_4 + 2S + 2H_2O$$

Leitet man in eine wässrige oder alkoholische Lösung von Bisazoxymethan im Kältegemisch Schwefelwasserstoff ein, so entfärbt sie sich in kurzer Zeit unter Schwefelabscheidung. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit im Vakuum wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Filtrieren von dem abgeschiedenen Schwefel befreit und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt. Es hinterbleiben glänzende, gut ausgebildete, farblose Krystalle vom Schmp. 148 °, die unzersetzt in langen, farblosen Nadeln sublimieren und die für Bisdiazomethan charakteristischen Doppelsalze geben; danach ist also das C-Dihydrotetrazin  und

nicht das isomere N-Dihydrotetrazin  , entstanden.

Ein Versuch, umgekehrt das Bisdiazomethan durch Stickstoffdioxyd zu Bisazoxymethan zu oxydieren, gelang nicht. Das Bisdiazomethan verwandelt sich hierbei, ebenso, wie es für das isomere Dihytrotetrazin und compliciertere Hydrotetrazine bereits bekannt ist, in Triazol. [1] [2] Auch gelang es nicht, an ein anderes Bisdiazomethan-Derivat, die Tris-Bisdiazomethan-Tetracarbonsäure, Sauerstoff anzulagern, um durch Erhitzen des erwarteten Oxydationsproduktes Bisazoxymethan zu erhalten.

## Hydraziessigsäure.

Bereits oben ist erwähnt worden, dass eine wässrige Lösung von reiner Bisazoxyessigsäure, desgl. eine solche mit 1 Mol. Natron schon in der Kälte, schneller bei langsamem Erwärmen unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff farblos wird. Aus warmen concentrierten Lösungen die etwa 5—8% Bisazoxyessigsäure enthalten, scheidet sich alsdann beim Abkühlen ein weiser, sauer reagierender, krystallinischer Körper ab. Dieser stellt die bisher in fester Form noch nicht bekannte Hydraziessigsäure vor. Allerdings ist die Reindarstellung dieser Säure nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln möglich, denn sobald man die wässrige Lösung von Bisazoxyessigsäure über 40° hinaus erwärmt, tritt, zumal

[1] Berichte. 33/85.
[2] Annal. d. Chem. 297/237.

bei Verwendung unreinen Ausgangsmaterials, eine nicht unbedeutende, stets schwankende Menge von Oxalsäure auf, die sich nur schwer und unter grossen Verlusten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser entfernen lässt.

Reine von Oxalsäure von vornherein freie Hydraziessigsäure erhält man folgendermassen: 5 Gramm reine Bisazoxyessigsäure werden in einem Kölbchen mit 100 Gramm Wasser aufgeschlemmt und bei 25—30° solange digeriert, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Die Reaktion geht unter reichlicher Gasentwicklung vor sich. Während sich die rote Säure allmählich vollständig löst, scheiden sich manchmal in der noch warmen Flüssigkeit weisse Flocken von Hydraziessigsäure ab. Nach erfolgter Entfärbung wird stark gekühlt, die reichlich auskrystallisierte Säure abfiltriert, mit Eiswasser zwei- bis dreimal nachgewaschen und auf einer Tonplatte im Vakuum getrocknet. Ist die Reaktion glatt verlaufen und die Temperatur nicht über 30° gestiegen, so darf in der Mutterlauge Oxalsäure nicht nachweisbar sein. Das Filtrat enthält noch etwas Hydraziessigsäure und kann zur Darstelluug von Salzen benutzt werden. Auf diese Weise erhält man aus 5 Gramm Bisazoxyessigsäure 1,8—2,0 Gramm reine trockene Hydraziessigsäure. Die Analysen der exsiccatortrockenen Substanz stimmen sehr genau auf die ein halbes Molekul Wasser enthaltende Säure.

$C_2 H_4 N_2 O_2 + {}^1/_2 H_2 O$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet | C 24,74 | H 5,15 | N 28,86 % |
| Gefunden: [1]) | „ 24,80 | „ 4,98 | „ 28,83 % |
| [2]) | „ 24,63 | „ 5,15 | „ 28,78 % |
| [3]) | „ 24,70 | „ 5,10 | „ 28,89 % |

Dass die Bildung von Hydraziessigsäure aus Bisazoxyessigsäure nach der Gleichung

$$C_4H_4N_4O_6 = C_2H_4N_2O_2 + 2\,CO_2 + N_2$$

vor sich geht, ist durch Messung des bei der Zersetzung frei werdenden Stickstoffs bestätigt worden.

| Berechnet 1 Mol. $N_2$ aus $C_4H_4N_4O_6$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N = 13,7. | N = 13,15 | 13,30 |

Die Kohlensäure wurde nur qualitativ durch Einleiten der entweichenden Gase in Barytwasser nachgewiesen. Eine exakte quantitative Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsprodukte ist insoferne mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, als infolge der niederen Temperatur, bei der die Reaktion allein glatt und im Sinne obiger Gleichung verläuft, Stickstoff sowohl, wie Kohlensäure, nicht immer vollständig in die zur Messung bezw. Wägung dienenden Apparate getrieben werden können.

Dass unter den obigen Bedingen aus Bisazoxyessigsäure quantitativ Hydraziessigsäure gebildet wird, lässt sich aber auch dadurch nachweisen, dass die Titration des oxalsäurefreien Zersetzungsproduktes einer bekannten Menge Biazoxyessigsäure mit Natronlauge genau die nach obiger Gleichung berechnete Säuremenge ergab.

Hydraziessigsäure stellt ein weisses, sich zu Flocken zusammenballendes Krystallmehl dar, das aus winzigen Nädelchen besteht und sich bei raschem Erhitzen bei etwa 190° unter Entwicklung ammoniakalisch riechender Gase zersetzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie wenig oder gar nicht löslich. Nur in siedenden Wasser löst sie sich zu ungefähr 2%, jedoch nicht ohne eine geringe Zersetzung, lässt sich aber daraus gut umkrystallisieren. Sie reagiert sehr stark sauer und erwies sich

durch einen approximativen Leitfähigkeitsversuch als stark dissociiert.

Gefunden bei 25° und $v$ 32. $\mu$ 73,$_0$

Hydraziessigsäure dürfte also etwa so stark sein wie Monochloressigsäure.

Bei: 25° und $v$ 32. $\mu$ 72,4.

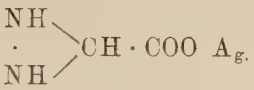
Dementsprechend lässt sie sich auch mittels Kali- oder Natronlauge mit Phenolphthalein scharf titrieren. In neutraler und auch in alkalischer Lösung ist sie recht beständig und kann daraus durch vorsichtiges Ansäuern wieder abgeschieden werden. Durch Eindampfen der neutralen Lösungen hinterbleiben die neutral reagierenden Kalium- Natrium- und Ammonium-Salze, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Mit Chlorcalcium giebt Hydraziessigsäure ein weisses, vouminös ausfallendes, in Ammoniak und Chlorammonium, sowie in Essigsäure und Mineralsäuren leicht lösliches Calciumsalz. Daher wird auch eine stark ammoniakalische oder viel Chlorammonium enthaldende Lösung der Säure durch Chlorcalcium überhaupt nicht gefüllt. Ähnlich verhält sie sich auch gegen Chlorbarium. Bleiacetat füllt ein schweres, weisses Bleisalz, Quecksilberoxydulnitrat, ein weisses Quecksilbersalz. Goldchlorid, Platinchlorid, ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlings Reagens werden in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen reduciert.

Zufolge des verschiedenen Verhaltens der Calciumsalze von Oxalsäure und Hydraziessigsäure gegen Chlorammonium und Essigsäure kann in einer Lösung die neben Hydraziessigsäure als Verunreinigung Oxalsäure enthält, die letztere unschwer folgendermassen nachgewiesen werden.

Einige Tropfen der fraglichen Lösung werden mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit schwach darnach riecht. Auf Zusatz von wenig Chlorcalcium ent-

steht in derselben eine weisse Fällung. Verschwindet diese, sobald man etwas Chlorammoniumlösung zugiebt, so ist Oxalsäure nicht vorhanden; bleibt ein Teil des Niederschlags ungelöst, so säuert man mit Essigsäure an. Wird alsdann die Lösung vollständig klar, so ist nur Hydraziessigsäure vorhanden, dagegen zeigt eine oft nur schwache Trübung die Gegenwart von Oxalsäure an.

### Hydraziessigsaures Silber.



Dieses bisher einzig bekannte Derivat der Säure ist, nach dem von Curtius [1]) angegebenen Verfahren bereitet, sehr lichtempfindlich. Aus der reinen Hydraziessigsäure, wenn sie nach der oben gegebenen Vorschrift hergestellt ist, erhält man jedoch ein rein weisses, sehr indifferentes Silbersalz, und es ist darum zu vermuten, dass das von jenem Autor beobachtete Salz wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung so sehr lichtempfindlich war, zumal auch etwas unreinere Proben der obigen freien Säure ebenfalls lichtempfindliche, gelbliche Silbersalze lieferten.

Reines hydraziessigsaures Silber kann man, ohne die etwas kostbare Säure trocken isolieren zu müssen, auch folgendermassen erhalten.

Man zersetzt eine bekannte Menge reiner Biazoxyessigsäure mit genügend viel Wasser bei 25°. Hat man sich nach erfolgter Entfärbung von der Abwesenheit von Oxalsäure, wie oben angegeben, überzeugt, so giebt man soviel Natronlauge oder Ammoniak hinzu, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert und versetzt mit der

[1]) Berichte 22/777.

berechneten Menge Silbernitrat. Es fällt sofort ein schwerer weisser Niederschlag aus, der sich gut abfiltrieren, auswaschen und im Vakuum trocknen lässt.

$C_2H_3N_2O_2Ag$. Berechnet Ag. 55,38 C 12,3 H 1,5%

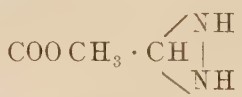
Gefunden:[1]) „ 55,52 „ 11,94 „ 1,3%

[2]) „ 54,97%

Hydraziessigsaures Silber ist leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Beim Erhitzen versprüht das Salz plötzlich ohne Geräusch, worauf bei der Analyse besondere Rücksicht zu nehmen ist.

Mit Hilfe des reinen Silbersalzes wurde der

**Hydraziessigsäure-Methylester**



in folgender Weise hergestellt:

Das trockene Salz wird mit wenig mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt; und zwar wurde eine Benzollösung statt der aetherischen verwendet mit Rücksicht auf die ungünstigen Resultate, die sich bei der Esterificierung der Bisazoxyessigsäure mit einer aetherischen Jodmethyllösung herausgestellt hatten. Die Reaktion tritt erst nach einiger Zeit ein und ist nach etwa 2 Stunden beendet. Nach dem Verdunsten des Filtrats bleibt der Ester bisweilen, namentlich wenn er nicht ganz rein ist, einige Zeit ölig. Erstarrt bildet er kleine, weisse Krystallnadeln, die am besten aus Benzol umkrystallisiert werden, und dann den Schmp. 102° zeigen.

$C_3 H_6 N_2 O_2$. Ber. N 27,64. Gef. N 27,71 %.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzollösung erwies unzweideutig die einfache Formel, die damit natürlich auch für die Hydraziessigsäure nachgewiesen ist.

0,984 Gramm Ester in 12,324 Gramm Benzol.
Depression 0,41 °.
0,1260 Gramm Ester in 12,324 Gramm Benzol.
Depression 0,53 °.

$C_3 H_6 N_2 O_2$. Berechnet Mol.-Gew. 102.
Gefunden „ „ I. 95,4. II. 94,5.

Hydraziessigsäure-Methylester ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, sowie merkwürdigerweise auch in Wasser. Eine solche Lösung reagiert nach kurzer Zeit, infolge eingetretener Verseifung, schwach sauer. Wird er mit der berechneten Menge Natronlauge eingedampft, so hinterbleibt hydraziessigsaures Natron. Schüttelt man eine wässrige Suspension des Esters mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so tritt die von Curtius [1]) für Hydrazipropionsäure angegebene Reaktion ein: Der Hydraziessigsäureester wird unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zu Diazoessigaether oxydiert. Man erhält also auf diese Weise das Ausgangsmaterial zurück, das durch sein Verhalten gegen Jodlösung als Diazoessigaether gekennzeichnet werden kann.

Die Spaltung der Säure, die ausser Hydrazin primär Glyoxylsäure liefern sollte, erfolgt langsam schon beim Kochen der wässrigen Lösung; sehr rasch und schon in der Kälte durch verdünnte Säuren, in denen sich die Hydraziessigsäure sehr viel leichter als in Wasser löst. So ergab eine salzsaure Lösung beim Eindunsten Krystalle von Hydrazinchlorhydrat. Die zu erwartende Glyoxyl-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 44/554.

säure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden, sondern statt derselben traten wechselnde Mengen von Oxalsäure auf, die offenbar durch sekundäre Spaltung der Glyoxylsäure durch die Salzsäure in Oxalsäure und Glykolsäure entstanden ist. Die gefundene Menge Oxalsäure betrug einmal 32,5 % und ein zweitesmal 41,3 % der theoretischen Menge Glyoxylsäure. Durch dieses Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren unterscheidet sich die Hydraziessigsäure hauptsächlich von der durch W. Traube[1]) entdeckten um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrazinoessigsäure $H_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, die mit Säuren gut krystallisierende Salze bildet. Auch liefert letztere mit Salicylaldehyd (nicht mit Benzaldehyd, wie sonst allgemein nach Traube die Hydrazinosäuren) ein direktes Condensationsprodukt, wogegen Hydraziessigsäure in wässriger Lösung mit aromatischen Aldehyden nicht reagiert. In salzsaurer Lösung entsteht mit Benzaldehyd-Benzalazin also ein Condensationsprodukt des freien Hydrazins.

Analog der glatten Bildung der Hydrazipropionsäure aus Hydrazinhydrat und Brenztraubensäure nach Curtius[2]) wurde eine Synthese der Hydraziessigsäure aus Hydrazin und Glyoxylsäure versucht, aber immer nur das Hydrazinsalz dieser Säure und nicht ein Condensationsprodukt derselben erhalten.

Die Zersetzung der Bisazoxyessigsäure durch Wasser unter Bildung von Hydraziessigsäure ist mit einem Verlust von 50 %, die als Stickstoff und Kohlensäure entweichen, verbunden.

Die Reduktion der Bisazoxyessigsäure mit Natriumamalgam ergiebt dagegen quantitativ Hydraziessigsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_4N_4O_6 + 8H = 2C_2H_4N^2O^2 + 2H_2O$$

[1]) Berichte 29/2729.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 44/554.

Lässt man nämlich auf die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung von Bisazoxyessigsäure einprozentiges Natriumamalgam in der Kälte einwirken, so wird sie nach einiger Zeit farblos. Die Flüssigkeit enthält zufolge einer negativen Benzalazinprobe kein freies Hydrazin, und giebt mit Silbernitrat, nach dem Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure, das weisse, gegen Licht fast unempfindliche Silbersalz der Hydraziessigsäure, ebenso auch die übrigen für diese Säure charakteristischen Reaktionen. Ähnlich erfolgt auch die Reduktion von Bisdiazoessigsäure in neutraler Lösung mittels Natriumamalgam. Dieselbe beansprucht allerdings mehr Zeit, giebt sich aber auch durch das Farbloswerden der Flüssigkeit als beendet zu erkennen und vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_4 H_4 N_4 O_4 + 4 H = 2 C_2 H_4 N_2 O_2.$$

Auch in diesem Falle ist in dem neutralisierten Filtrat Hydrazin nicht nachweisbar; die Bisdiazoessigsäure wird durch Natriumamalgam glatt zu Hydraziessigsäure reduciert, wie aus dem weissen Silbersalz und den übrigen charakteristischen Reaktionen dieser Säure hervorgeht.

Im Gegensatz zu diesen völlig glatt verlaufenden Reduktionen der beiden Säuren in alkalischer Lösung ist eine solche mittels Essigsäure und Zinkstaub nicht gelungen, denn die in Eisessig so gut wie unlöslichen Säuren wurden innerhalb 24 Stunden fast garnicht angegriffen.

II.

# Über Derivate des Isodiazomethans.

Als Isodiazomethanderivate sollen die Abkömmlinge der dem echten Diazomethan $CH_2{<}^{N}_{N}{>}CH$ isomeren Verbindung $CH{<}^{NH}_{N}{>}CH$ bezeichnet werden. Eine Verwechslung mit den anders konstituierten Isodiazobenzolderivaten ist wohl trotz des gleichgebildeten Namens ausgeschlossen; sie würde zudem völlig vermieden werden können, sobald die empirische Bezeichnung „Isodiazobenzolderivate" allgemein durch den rationellen Namen „Antidiazobenzolderivate" ersetzt werden würde. Die Aufnahme dieser Versuche wurde durch folgende Erwägungen veranlasst:

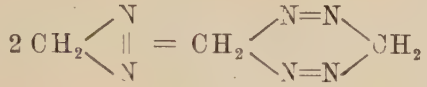
Die Polymerisationsprodukte des Diazoessigaethers, die als dimolekulare Diazokörper $[COOHCHN_2]_2$ erkannt[1]) worden sind, existieren bekanntlich in zwei Strukturisomeren, die sich von den ebenfalls isolierten dimolekularen Diazomethanen von der Formel $[CH_2N_2]_2$ ableiten.

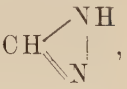
1) $CH_2{<}^{N=N}_{N=N}{>}CH_2$ Bisdiazomethan = C. Dihydrotetrazin.

2) $CH{<}^{NH-N}_{N-NH}{>}CH$ Bis-Isodiazomethan = N. Dihydrotetrazin.

[1]) Berichte 33/59.

Das erstere ist also ein Polymeres des echten Diazomethans und wird demgemäss auch, wie sicher nachgewiesen werden konnte, aus Diazomethan im Sonnenlicht erzeugt.

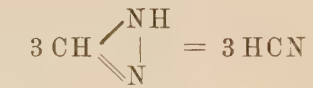


Das zweite Isomere, das Bis-Isodiazomethan, erscheint als Polymeres des Isodiazomethans  , welches bisher weder an sich noch in Form von Derivaten bekannt ist. Die Existenz der beiden Polymeren, von denen gerade das Bis-Isodiazomethan das stabilere ist, liess nun auch die Existenz der beiden monomolekularen Diazomethane, also neben der des echten Diazomethans auch die des Isodiazomethans möglich erscheinen.

Es wurde deshalb nach Repräsentanten dieses Typus gesucht und hierbei zwar nicht das Isodiazomethan selbst, wohl aber Verbindungen aus Diazoessigaether erhalten, die, mangels der echten Diazoreaktionen, nur als Abkömmlinge des Isodiazoessigaethers aufzufassen sein können.

Auf die Existenz des Isodiazomethans schienen einige Beobachtungen von Curtius hinzudeuten. Derselbe hatte bekanntlich lange vor der Entdeckung des Diazomethans durch v. Pechmann drei Verbindungen von der empirischen Formel $CH_2N_2$ beschrieben, die von ihm allerdings als trimolekular ($C_3H_6N_6$) betrachtet wurden. Da nun aber bereits von Hantzsch und Silberrad zwei derselben (das Bisdiazomethan und das Isobisdiazomethan) als dimolekular erkannt wurden, schien die dritte Verbindung durch ihre abweichenden Eigenschaften, z. B. durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf

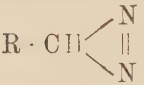
auf monomolekulare Beschaffenheit, also wegen ihrer Verschiedenheit von dem inzwischen entdeckten echten Diazomethan, auf ihre Auffassung als Isodiazomethan hinzudeuten. Diese Vermutung hat sich nun freilich nicht bestätigt, denn es konnte nachgewiesen werden, dass diese von Curtius nur in wässriger Lösung und in sehr kleiner Menge erhaltene, flüchtige Substanz, deren Formel $CN_2H_2$ nur indirekt aus der Analyse eines (übrigens auch nicht existierenden) Silbersalzes abgeleitet wurde, kein chemisches Individuum, sondern wesentlich ein Gemisch von Blausäure und Ammoniak nebst etwas Ameisensäure darstellt. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen konnte ferner auch bewiesen werden, dass das freie Isodiazomethan, wo es zu erwarten ist, sehr leicht, vielleicht spontan, gemäss der Gleichung:



in Blausäure, Ammoniak und Stickstoff zerfällt, wobei wohl anzunehmen ist, dass letztere beiden Produkte aus dem zuerst nach der Gleichung:

erzeugten Imid hervorgehen.

Dagegen sind gewisse Isodiazomethanderivate etwas beständiger, nämlich die Metallsalze.

Die Überlegung, die zur Entdeckung von fetten Isodiazokörpern geführt und sich somit als richtig erwiesen hat, war einfach die folgende, dass, wenn es gelänge, aus einem fetten Diazokörper von der Formel  Alkaliderivate zu isolieren, dieselben wohl

nicht der Formel $R \cdot C \cdot Me \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$, sondern der Formel

$R \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot Me \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}$ entsprechen, also mit andern Worten Isodiazomethanderivate sein würden, weil das Alkalimetall (wie sich in der Chemie der Diazokörper bei den Antidiazotaten und auch sonst stets bestätigt hat) an die negativste Stelle im Molekül geht, die, wenn sie nicht vorhanden ist, durch Atomverschiebung hergestellt werden kann. Diesen Bedingungen genügt der Diazoessigaether. so ist es auch gelungen, ihn überzuführen in

## Salze des Isodiazoessigaethers

$$COOC_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot Na\,(K) \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}$$

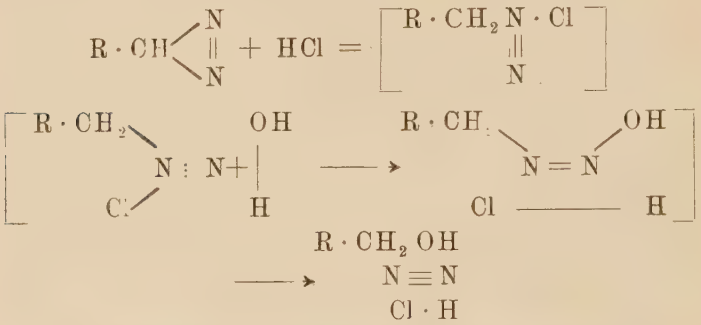
Dieselben entstehen unter gewissen, allerdings subtilen Bedingungen quantitativ aus echtem Diazoessigaether durch Natrium- oder Kaliumaethylat:

$$COOC_2H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix} + Na\,O\,C_2H_5 = COOC_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot Na \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}$$
$$+ C_2H_5OH$$

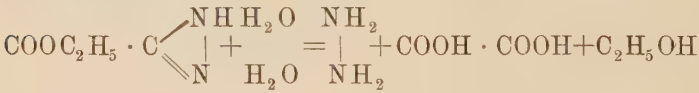
Diese fetten Isodiazosalze unterscheiden sich von den echten Diazofettkörpern sehr scharf durch ihre Säurestabilität. Diazoessigaether zerfällt bekanntlich schon durch verdünnte Säuren in Stickstoff und Glykolsäure, eine Reaktion, die nach den Versuchen von A. Hantzsch über die Spaltung der Diazoniumsalze [1]) wohl unter aktiver Beteiligung der Säure, also unter primärer

[1]) Berichte 33/2519.

Bildung eines spontan zersetzlichen Diazoniumsalzes und sekundärer Bildung eines Syndiazohydrates verläuft und folgendermassen zu formulieren ist:



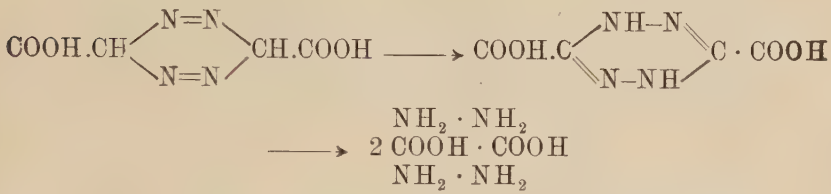
Aus Isodiazoessigaethersalzen wird durch Säuren dagegen keine Spur von Stickstoff entwickelt, sondern es entsteht der freie Isodiazoessigaether, der auch mit überschüssiger Säure niemals Stickstoff entwickelt, sondern dadurch nur langsam, aber fast quantitativ in Hydrazin und Oxalsäure zerfällt.



Damit ist natürlich auch bewiesen, dass diese längst bekannte Reaktion, die Curtius zur Entdeckung des Hydrazins führte, nicht der Diazoreihe, sondern der Isodiazoreihe eigen ist, wie auch schon A. Michael [1]) vermutete. Denn obgleich Hydrazin auch aus der Curtius'schen sogenannten Triazoessigsäure, d. i. aus Bisdiazoessigsäure durch Schwefelsäure entsteht, was für die völlig reine Säure auch bestätigt werden konnte, so ist doch wohl anzunehmen, dass sich erstere hierbei zuerst in die isomere Bis - Isodiazoessigsäure, d. i. die von

[1]) Journ. für prakt. Chem. 60/312.

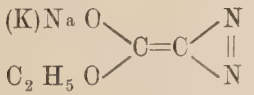
Hantzsch und Silberrad isolierte Hydrotetrazindicarbonsäure, verwandelt, die nachgewiesenermassen durch Säuren erst in Dihydrotetrazin und dann in Hydrazin gespalten wird.




Auch ist diese Isomerisation für das Bisdiazomethan selbst schon von den genannten Autoren nachgewiesen, da sie es durch Salzsäure langsam in Hydrotetrazin isomerisieren konnten.

Bisdiazomethan. Hydrotetrazin.

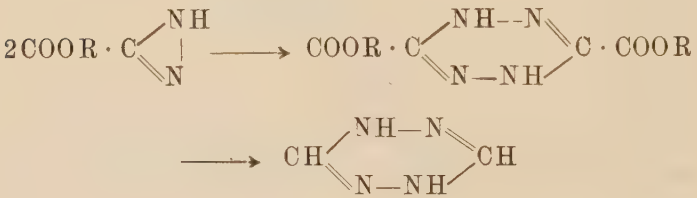
Da das Verhalten des Stickstoffs in diesen aus Natriumaethylat und Diazoessigaether erhaltenen Verbindungen ein ganz anderes ist als im Diazoessigaether selbst, ist auch die Möglichkeit ausgeschlossen, dass diese Verbindungen durch Salzbildung an der Carbaethoxylgruppe gebildet sein könnten, also folgende Konstitution besässen:




denn derartige Verbindungen würden natürlich ebenfalls echte Diazofettkörper sein und müssten sich demgemäss mit Säuren auch unter Stickstoffentwicklung zersetzen.

**Freier Isodiazoessigaether**

ist höchst unbeständig und deshalb leider nicht analysierbar. Er polymerisiert sich sehr leicht zu einem sehr stickstoffreichen, aber nicht zu reinigenden Produkt. Da aus diesem Hydratetrazin, d. i. dimolekulares Isodiazomethan zu gewinnen ist, dürfte dieses Zersetzungsprodukt zum Teil aus Bis-Isodiazoessigaether bestehen.



Durch Verseifen des Isodiazoessigaethers konnte weder die freie Isodiazoessigsäure noch das Isodiazomethan selbst erhalten werden. Durch Kalilauge wird neben anderen schwer fassbaren Stoffen hauptsächlich Bisdiazoessigsäure und etwas Bisazoxyessigsäure gebildet, nicht aber, wie man erwarten könnte, Hydrotetrazindicarbonsäure, d. i. Bis-Isodiazoessigsäure. Diese etwas auffallende Thatsache ist wohl folgendermassen zu erklären:

Die Isodiazogruppe ist an sich unbeständiger als die Diazogruppe, wie denn Isodiazoessigaether sich viel leichter zersetzt als Diazoessigaether. Die Isodiazogruppe wird überhaupt aus der Diazogruppe nur erzeugt durch Alkalimetalle, also durch deren Bestreben, bei der Salzbildung aus Diazoessigaether sich nicht an den Kohlenstoff, sondern an den negativeren Stickstoff zu binden.

Dieses Isosalz wird in wässriger Lösung autokatalytisch verseift werden und zuerst isodiazoessigsaures Natron $COONa.C\begin{matrix}NH\\ \|\\ N\end{matrix}$ bilden; wenn aber damit das Metall vom Stickstoff an den Sauerstoff geht, so ist die Ursache der Isomerisation von Diazo- in Isodiazo aufgehoben, dadurch wird sich die Isodiazoform, partiell wenigstens, in die Diazoform zurückverwandeln, also diazoessigsaures Salz $COONa.CH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ erzeugen, das zum Teil zersetzt, zum Teil zu bisdiazoessigsaurem Salz polymerisiert wird. Dass dieser Vorgang wirklich eintritt, wird unten gezeigt werden.

Andere Metallsalze des Isodiazoessigaethers als das Kalium- und Natrium-Salz sind nicht rein darzustellen, hervorzuheben ist aber, dass das einzige, schon vorher bekannte Metallderivat des Diazoessigaethers, der von Buchner [1]) direkt aus Quecksilberoxyd und Diazoessigaether dargestellte Quecksilberdiazoessigaether ein wirkliches Diazoderivat ist, dass also das Quecksilber hier auch, wie z. B. nach H. Ley [2]) im Quecksilbernitroform, die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome vertritt. Diese Quecksilberverbindung ist also gar kein echtes Salz, sondern nach H. Ley eigentlich als „Pseudo-Salz" zu bezeichnen.

$COOC_2H_5.C.Hg\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ Echter Hg-Diazoessigaether. (Pseudo-Salz.)

$COOC_2H_5.C\begin{matrix}NK\\ \|\\ N\end{matrix}$ K-Isodiazoessigaether. (Echtes Salz.)

[1]) Berichte. 28/216.
[2]) Berichte, 32/1357.

Dies wird dadurch bewiesen, dass Quecksilber-Diazoessigaether mit Säuren genau wie freier Diazoessigaether sofort Stickstoff entwickelt, während die der Isoreihe zugehörigen Alkali-Salze durch Säuren ohne Stickstoffentwicklung freien Isodiazoessigaether abscheiden; ferner auch dadurch, dass die Alkalisalze mit Quecksilberchlorid oder Nitrat nicht eine Fällung der schwer löslichen Quecksilberverbindung erzeugen, was sie bei gleichartiger Constitution beider Salze unbedingt thun müssten, sondern nur reduciert werden.

Durch Kochen des Isodiazoessigaethers mit Wasser, aber auch durch Erhitzen desselben für sich, entsteht ausser Ammonkarbonat ein Produkt, das alle wesentlichen Eigenschaften des Curtius'schen dritten „Isomeren $CH_2N_2$“ [1]) besitzt, sich aber doch nur als ein Gemisch von Ammoniak und Blausäure erwies, genau, wie das nach der speziellen Vorschrift von Curtius dargestellte Präparat, was im experimentellen Teil ausführlich dargethan werden wird. Wie also schon freier Isodiazoessigaether höchst unbeständig ist, so zerfällt das freie Isodiazomethan, anscheinend spontan, gemäss der oben angegebenen Gleichung. Obgleich demnach echte Diazofettkörper gegenüber chemischen Stoffen reaktionsfähiger sind, da sie durch Säuren zersetzt, durch Alkalien teils zu Isodiazofettkörpern isomerisiert, teils zu Bisdiazoverbindungen polymerisiert werden, so sind doch im freien Zustande die echten Diazofettkörper, die unzersetzt destillieren, entschieden beständiger, als die freien Isodiazofettkörper, da sich letztere eigentlich stets im Stadium der rascheren oder langsameren Selbstzersetzung befinden.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 38/556.

# Experimenteller Teil.

Über die Einwirkung von Natrium, bezw. von Natriumaethylat auf Diazoessigaether, liegen bereits einige Notizen von Curtius [1]) vor. Für die von ihm erhaltenen Verbindungen giebt jener Autor keine Formeln an; nach den Angaben im Handbuch von Beilstein sollen dieselben von wechselnder Zusammensetzung sein und den Formeln

$N_2 C Na COO C_2 H_5$ bezw. $C_4 H_5 N_2 O_2 Na \cdot C_2 H_5 ONa$

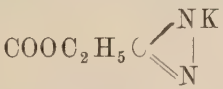
entsprechen. Diese Salze sind wohl wegen der Schwierigkeit, sie zu reinigen, oder in einheitliche Produkte zu verwandeln, nicht näher untersucht worden.

Ich habe die Einwirkung von Kalium- und Natriumalkoholat auf Diazoessigaether genauer studiert und gefunden, dass sich hierbei glatt und quantitativ Monometallderivate des Esters bilden nach der Formel:

$$COOC_2H_5 \cdot CH \cdot N_2 + C_2H_5O(Na\,K) = COOC_2H_5 . CN_2 (Na\,K) + C_2H_5OH$$

deren Reindarstellung freilich nur unter möglichstem Ausschluss von Wasser und überschüssigem Alkohol gelingt. Diese Metallsalze sind Abkömmlinge des Isodiazoessigaethers.

### Kaliumisodiazoessigaether



ist wegen der Löslichkeit von krystallalkoholhaltigem Kaliumaethylat in absol. Aether bequemer darzustellen, als die Natriumverbindung, allerdings auch viel zersetz-

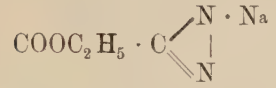
[1]) Journ. f. pr. Chem. 38/409.

licher. Lässt man zu der berechneten Menge von reinem Diazoessigaether in aetherischer Verdünnung bei 0° absolut aetherische Kaliumaethylatlösung, die man sehr leicht durch Lösen von 1 Atom Kalium in 2 Mol. Alkohol enthaltendem absol. Aether herstellen kann, langsam aber unter stetem Umrühren zufliessen, so scheidet sich das Salz sofort als zitronengelber, schwerer Niederschlag ab; nachdem man, um ja alles Kaliumaethylat umzuwandeln, noch einige Tropfen Diazoessigaether zugesetzt hat, lässt man unter einer Glasglocke etwa $^1/_4$ Stunde lang absitzen, saugt rasch ab, wäscht mit absolut. Aether 2—3 mal nach und trocknet auf dem Thonteller. Verfährt man möglichst rasch und verhindert soweit als möglich den Zutritt von atmosphärischer Feuchtigkeit und Kohlensäure, so erhält man das Salz als staubfeines, kleinkrystallinisches, gelbes, höchst hygroskopisches Pulver, das nur kurze Zeit haltbar ist. Diese Kaliumverbindung zersetzt sich, namentlich, wenn sie keinen Aether mehr zurückhält, sehr leicht; sie erwärmt sich von selbst, und zwar manchmal so stark, dass sie sich schliesslich ohne jede nachweisbare Ursache unter Verbreitung einer mächtigen, stinkenden Rauchwolke zu einer den Pharaoschlangen ähnlichen, lockeren Masse aufbläht, eine Reaktion, die auch durch Berührung des Salzes mit etwas concentrierter Schwefelsäure herbeigeführt werden kann. Für gewöhnlich lässt sich die Zersetzung jedoch nur daran erkennen, dass das Salz auch im Exsiccator an der Oberfläche rotbraun und feucht wird und schliesslich zu einer schlüpfrigen, unansehnlichen Masse zusammensintert, aus der kein einheitliches Produkt mehr zu gewinnen ist. Diese Zersetzlichkeit des Salzes schliesst also jede Reinigung durch Umkrystallisieren aus; sie erklärt wohl auch, weshalb Curtius, der die Alkaliverbindungen wahrscheinlich nicht unter Ausschluss von

Feuchtigkeit darstellte, kein reines Präparat erhielt. Die Analyse des frischbereiten, trocknen Salzes giebt die Zahlen für die einfache Formel

$C_4 H_5 N_2 O_2 K$. Berechnet K = 25%. N = 18,52%.
Gefunden K = 25,8%. N = 18,01%.

**Natriumisodiazoessigaether**



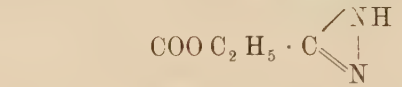
konnte stets nur mit einem Gehalt von $^1/_2$ Mol. Wasser erhalten werden und ist vielleicht deswegen etwas beständiger als das Kalisalz. Zur Darstellung verreibt man das bei 200° im Ölbade getrocknete Natriumaethylat mit absol. Aether und lässt diese Suspension in dünnem Strahle unter stetem Turbinieren zu der in einer Kältemischung befindlichen aetherischen Lösung der berechneten Menge Diazoessigaether zufliessen. Die Umsetzung geht auch in diesem Falle sofort vor sich; man erhält die Natriumverbindung nach dem Absaugen und Trocknen als gelbes, zartes Pulver, das im Vakuumexsiccator aufbewahrt, einige Tage fast unverändert haltbar ist, sich jedoch allmählig, obgleich nicht so explosionsartig wie das Kaliumsalz, ebenfalls unter starker Selbsterwärmung zersetzt. Gleich dem Kaliumsalz ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in absol. Alkohol unlöslich; von Wasser und verdünntem Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen, lässt sich jedoch aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht wieder unverändert abscheiden. Die Analyse verschiedener Präparate führte zu der empirischen Formel $C_8 H_{12} N_4 O_5 Na_2$.

Ber. C 33.1, H 4.1, Na 15.8, N 19.3
Gef. „ 32.74, „ 3.76, „ 15.3, 15.9, „ 18.94, 19.4.

Auch die übrigen Salze des Isodiazoessigaethers sind leicht löslich, da die Alkalisalzlösung weder mit

den Salzen der alkalischen Erden noch mit Schwermetallsalzen eine Fällung giebt, sondern nur beim Stehen langsam Carbonate erzeugt. Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat werden fast augenblicklich zu Metall reduciert, Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag von Chlorür.

**Freier Isodiazoessigaether**

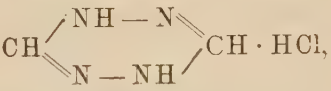


scheidet sich beim Übergiessen der Alkalisalze mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure als ein anfangs fast farbloses, aber sehr zersetzliches Öl ab, ohne jede Stickstoffentwicklung. Dieses Öl löst sich etwas in Wasser, leicht in den üblichen organischen Flüssigkeiten, bräunt sich aber ziemlich rasch und verharzt schliesslich zu einer glasigen, braunen Masse, die an der Luft zerfliesst. Selbst im Kältegemisch war es nicht zum Erstarren zu bringen. Wenn die Salze in aetherischer Suspension mit trocknem Salzsäuregas behandelt werden, so erhält man schwach gelbliche Lösungen des Esters in den betreffenden Flüssigkeiten, die etwas haltbar sind. Sie geben mit Kalium- oder Natriumalkoholat sofort Fällungen der ursprünglichen Isodiazosalze mit all' ihren charakeristischen Eigenschaften als Beweis, dass in den Lösungen wirklich freier Isodiazoessigaether enthalten ist. Leitet man trocknes Ammoniakgas ein, so scheidet sich im ersten Augenblick ein fester Körper ab, der aber sofort braun und zähflüssig wird und nicht zu weiterer Untersuchung einlädt. Aus einer zunächst mit Wasser gewaschenen, dann mittels Natriumsulfat, getrockneten, aetherischen Lösung des Esters lässt sich das Lösungsmittel abdestilieren, ohne dass hierbei, wie aus den Lösungen des echten Diazoessigaethers, etwas von der Diazoverbindung mit übergeht.

Versucht man den rückständigen, öligen Isodiazoessigaether vorsichtig im Vakuum zu destillieren, so zersetzt er sich unter Bildung von kohlensaurem Ammonium, Blausäure und Alkohol, sowie Ameisensäure. In diesem Falle konnte auch die Entwicklung von Stickstoff deutlich nachgewiesen werden. Isodiazoessigaether ist demnach nicht nur viel weniger flüchtig als Diazoessigaether, sondern überhaupt weder als solcher, noch mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Das oben erwähnte braune, amorphe Produkt, in das er sich durch Selbstzersetzung im Exsiccator verwandelt, giebt anfangs an Aether noch etwas unveränderten Isodiazoessigaether ab, wird aber schliesslich in Aether völlig unlöslich, dafür sehr leicht löslich in Wasser und zwar mit sehr deutlich saurer Reaktion. Alle Reinigungsversuche dieser Substanz waren erfolglos, auch die direkte Analyse der gewichtskonstant gewordenen Masse.

Gefunden C = 31,64 H = 4,5 N = 26,8 %

zeigte nur, dass sie bei ihrer Bildung aus Isodiazoessigaether nicht etwa stickstoffärmer, sondern im Gegenteil stickstoffreicher geworden war. Hieraus, sowie aus der Wasserlöslichkeit und der sauren Reaktion geht hervor, dass der Isodiazoessigaether zum Teil, wohl durch das nicht völlig auszuschliessende Wasser verseift worden ist, im übrigen aber sich polymerisiert hat. Dass in diesem braunen, wasserlöslichen Körper wirklich ein polymeres Produkt, und zwar ein N-Dihydrotetrazin-Abkömmling, also ein dimolekulares Isodiazomethanderivat enthalten ist, geht aus folgendem Versuch hervor. Kocht man das aus Isodiazoessigaether erhaltene Harz anhaltend mit viel Wasser, dampft schliesslich auf ein kleines Volumen ein und fällt mit absol. Alkohol die braunen Verunreinigungen aus, so erhält man auf Zusatz von verdünnter Salzsäure nach dem

Einengen auf dem Wasserbade gut ausgebildete Krystalle von Hydrotetrazinchlorhydrat  , allerdings in bescheidener, aber doch genügender Menge, um es durch den Schmelzpunkt 150° und die übrigen von Curtius[1]) sowie Hantzsch und Silberrad[2]) angegebenen Reaktionen als solches zu charakterisieren.

**Die Spaltung des Isodiazoessigaethers in Hydrazin und Oxalsäure** durch verdünnte Säuren ist, wie oben erwähnt, für Isodiazokörper ebenso charakteristisch, wie die Spaltung der echten Diazoverbindungen in Stickstoff und Hydroxylkörper, geht aber viel weniger leicht vor sich; denn im Gegensatz zu der stürmischen Zersetzung des Diazoessigaethers durch verdünnte Salzsäure, wird Isodiazoessigaether durch verdünnte Säure in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. Die Spaltung erfolgt am bequemsten durch Eindampfen der Alkalisalze mit wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade. Man erhält alsdann ohne jede Stickstoffentwicklung reichliche Mengen von Hydrazindichlorhydrat, das durch den Schmp. 195° und alle übrigen Reaktionen als solches identificiert wurde, während sich ebenso leicht und unzweideutig Oxalsäure nachweisen lässt. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung des Esters in gewöhnlichem (wasserhaltigen) Aether scheidet sich langsam Hydrazinchlorhydrat ab. In essigsaurer Lösung erfolgt die Spaltung ebenfalls, aber viel langsamer. Wird die mit Essigsäure angesäuerte Natriumsalz-Lösung mit Benzaldehyd versetzt, so ist die anfangs klare, später milchige, dunkelbraune Flüssigkeit nach etwa 30 Stunden von einem dichten Krystallbrei

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 38/548.
[2]) Berichte 33/82.

von Benzalazin $C_6H_5CH:N\cdot N:CHC_6H_5$ erfüllt. Die haarförmigen, zarten Nadeln zeigen den Schmp. 92° und werden in alkoholischer Lösung durch verdünnte Säuren in Benzaldehyd und Hydrazin gespalten. Eine Analyse ergab die für das Benzalazin berechneten Zahlen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{12}N_2$ | Berechnet | C=80,8 | H=5,82 | N=13,4% |
| | Gefunden | C=80,4 | H=5,94 | N=13,7% |

### Kalium- bezw. Natrium-Isodiazoessigaether und Wasser.

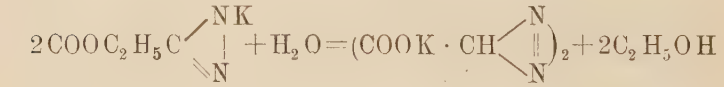
Die Alkalisalze des Isodiazoessigaethers lösen sich in Wasser äusserst leicht mit tiefroter Farbe zu einer klaren, alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Diese Lösungen sind sehr unbeständig und werden unter fortschreitender Zersetzung bald missfarbig. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich aus der frischbereiteten Lösung ein schön rotgefärbtes Salz aus, das jedoch, wie die Reaktionen zeigten und Analysen bestätigen, aus einem Gemisch von Kaliumkarbonat und bisdiazoessigsaurem Salz besteht, aus welch' letzterem durch sekundäre Oxydation leicht Spuren von bisazoxyessigsaurem Salz hervorgehen. Durch vorsichtiges Ansäuern kann aus dieser roten Salzfällung fast reine Bisdiazoessigsäure isoliert werden. Der zur Fällung benutzte Alkohol färbt sich infolge unbekannter Zersetzungsprodukte grasgrün, enthält aber auch noch Bisdiazoessigsäure, da die beim Abdunsten der wässrig-alkoholischen Flüssigkeit zurückbleibende, fluorescierende Lauge nach der Neutralisation mit Salpetersäure ein gelbes Silbersalz giebt, das sich mit rauchender Salpetersäure erst grün, dann rot färbt, wie dies für bisdiazoessigsaures Silber charakteristisch ist. Eine ganz ähnliche, ebenfalls unaufgeklärte Farbenerscheinung tritt ein, wenn man das Estersalz in kalter Lauge löst; die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen an der Luft von oben her dunkelgrün,

beim Erwärmen verschwindet diese Farbe und auf Zusatz von Alkohol wird etwas reines, gelbgefärbtes bisdiazoessigsaures Salz gefällt. Die mit der Verseifung verbundene Polymerisation führt also nicht zu der Iso-Bisdiazoessigsäure, ein Vorgang, der bereits oben erklärt worden ist.

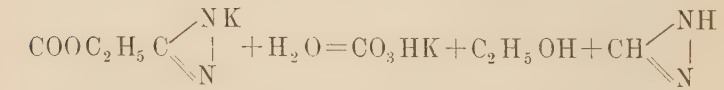
Echter Diazoessigaether addiert sich bekanntlich nach v. Pechmann mit Sulfiten zu Salzen des Sulfohydrazimethylencarbonesters. [1]) Isodiazoessigaether giebt dagegen keine analogen Produkte, denn der freie Ester reagiert nicht mit primären oder sekundären Sulfiten und seine Alkaliverbindungen werden dadurch in demselben Sinne, wie durch Wasser allein zersetzt.

Das Verhalten der Alkalisalze des Isodiazoessigaethers gegen Wasser gab den Schlüssel zur Erklärung der im allgemeinen Teil mitgeteilten auffallenden Erscheinungen, die zur Annahme einer Verbindung $CN_2H_2$ geführt hatten.

Abgesehen von der Verseifung und Polymerisation, die nach der Gleichung:



verläuft, tritt auch, wie schon oben erwähnt, eine Zersetzung ein, die sehr genau verfolgt wurde, weil sie entsprechend der Gleichung:



zu verlaufen und damit zu dem gesuchten Isodiazomethan zu führen schien.

[1]) Berichte 28/1848.

## Die angebliche Verbindung $CN_2H_2$

erwies sich jedoch, obgleich ich natürlich anfangs an deren Existenz ebenso wie Curtius glaubte, und zu den Versuchen, sie zu isolieren, mehr als 1 Kilo Diazoessigaether verwendet habe, doch als ein Gemisch verschiedener, flüchtiger Stoffe einfachster Art, namentlich von Blausäure und Ammoniak.

Erwärmt man eine wässrige Lösung von Natrium-Isodiazoessigaether, so tritt ein scharfer Geruch auf; beim Destillieren mit Wasserdampf geht ein stark alkalisch reagierendes Destillat vom gleichen Geruch über, in dem die mit Wasserdampf flüchtige, basische Verbindung von der Formel $CN_2H_2$ vermutet wurde, die Curtius [1]) bei der Destillation einer verdünnten, alkalischen Lösung von Triazoessigsäure, d. i. von Bisdiazoessigsäure, erhalten hat. Das Destillat besitzt genau die daselbst angegebenen Eigenschaften: es fällt Silbernitrat und Quecksilberchlorid, zeigt alkalische Reaktion und liefert mit Salzsäure, zwar nicht Cyan, wie daselbst angegeben, wohl aber Blausäure und Chlorammonium. Da Curtius die Formel $CN_2H_2$ aus der Analyse eines Silbersalzes $CN_2Ag_2$ (in Beilsteins Handbuch ist irrtümlich die Formel $C_3H_6N_3 \cdot 2AgNO_3$ angegeben) ableitet, habe ich die mit Silbernitrat erhaltene Fällung genau untersucht. Setzt man zu dem Destillat tropfenweise Silberlösung hinzu, so löst sich der an der Einfallstelle zunächst entstehende Niederschlag nach dem Umrühren anfangs wieder auf, erst nach reichlichem Zusatz bleibt ein weisser, am Licht leicht grau werdender Niederschlag bestehen, während die Flüssigkeit immer noch alkalische Reaktion zeigt und viel Ammoniak enthält. Der Niederschlag ist leicht löslich in Ammoniak, sehr schwer in Salpetersäure, zeigt aber, je nachdem

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39/532.

man ihn aus früheren oder späteren Destillatanteilen herstellt, verschiedene Zusammensetzung. Der Silbergehalt schwankt zwischen 79—84 %, der Stickstoffgehalt zwischen 6 und 11 %. Dass dieses Destillat, wie hiernach wahrscheinlich, keine einheitliche Verbindung $CN_2H_2$ enthält, zeigt sich auch aus folgendem. Da anfangs angenommen werden musste, dass sich das Silbersalz von einer einheitlichen Muttersubstanz $CN_2H_2$ ableite, wurde versucht, letztere in der Weise zu isolieren, dass das Salz mit etwas weniger als der berechneten Menge Salzsäure bei 0° zerlegt wurde. Zunächst wurde in dem Filtrat nach der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode das Molekulargewicht bestimmt, aber ein viel kleineres Molekulargewicht gefunden und zwar fast genau das der Blausäure.

19,2705 Gramm $H_2O$ sollten enthalten 0,09734 $CN_2H_2$
Depression 0,391°

23,101 Gramm $H_2O$ sollten enthalten 0,1388 $CN_2H_2$
Depression 0,473°

Mol.-Gew. berechnet für $CN_2H_2 = 42$ für $CNH = 27$.
„ gefunden I. 24. II. 23,6.

Damit war der Verdacht, dass die angebliche Verbindung $CN_2Ag_2$ im wesentlichen aus Cyansilber bestanden haben könnte, rege geworden; er wurde dadurch gestützt, dass aus dieser Flüssigkeit reines Cyansilber

$CNAg$ Berechnet $Ag = 80{,}6$ %
Gefunden $Ag = 80{,}35$ %

ausgefällt werden konnte. Schliesslich ergab sich durch eingehende Untersuchung des Destillates, dass die fragliche Substanz $CN_2H_2$, das gesuchte Isodiazomethan, bei der Destillation überhaupt nicht übergeht, sondern nur dessen Zersetzungsprodukte, d. i. Blausäure und

Ammoniak neben Stickstoff. Das Destillat giebt nämlich beim Erwärmen mit Salzsäure nicht Hydrazin und Ameisensäure, was es als Analogon des Isodiazoessigaethers thun sollte, sondern einfach Blausäure und im Rückstand Chlorammonium, wie bereits Curtius fand; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Ammoniak, Cyankalium und etwas ameisensaures Kali. Diese Produkte treten jedoch nicht etwa infolge einer sekundären Spaltung des Isodiazomethans durch die Säure, bezw. durch die Lauge auf, vielmehr sind Ammoniak und Blausäure, desgleichen Ameisensäure und auch Kohlensäure bereits vorgebildet in dem Destillat enthalten. Denn Nesslers Reagens zeigt in dem Destillat sofort, nicht erst infolge langsamer Spaltung nach einiger Zeit, Ammoniak an; ebenso tritt die Berlinerblau-Reaktion ohne vorherigen Zusatz von Kalilauge sofort ein. Das Destillat enthält also Cyanammonium. Demzufolge wird auch das Destillat durch Schütteln mit Quecksilberoxyd zum grösseren Teile in weisse, unlösliche, komplizierte Ammoniakverbindungen von der Natur der sogenannten Praecipitate verwandelt, während ein geringerer Teil als Cyanquecksilber in Lösung geht. Silbernitrat giebt, wie schon oben erwähnt, einen weissen Niederschlag, der im wesentlichen aus Cyansilber, untergeordnet aus Silberformiat und wohl auch aus Silberkarbonat besteht, und sich deshalb nach einiger Zeit bräunt. Bleiacetat fällt neben kohlensaurem Blei ebenfalls ameisensaures Blei aus. Ferner wurde konstatiert, dass bei wiederholter Destillation die später übergehenden Anteile weniger stark alkalisch reagierten, und nur noch schwache Reduktionserscheinungen hervorriefen, wenn Silbernitrat oder Quecksilberoxydulnitrat zugefügt wurde. Endlich wurde versucht, den Körper $CN_2H_2$ aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kali, bezw. Chlorcalcium oder Ammon-

sulfat absuscheiden, und durch Destillation zu isolieren. Aus der auf der concentrierten Salzlösung schwimmenden Schicht ging aber beim Fraktionieren zuerst zwischen 60 und 70° viel Alkohol und etwas Blausäure über, während dagegen eine Verbindung $CN_2H_2$ niemals nachgewiesen werden konnte. Wenn vorher angesäuert und dann abdestilliert wurde, ging zwischen 24—30° fast reine Blausäure, später Alkohol, sowie etwas Ameisensäure über, der Rückstand enthielt in diesem Falle nur Ammoniumchlorid.

Es entsteht also aus den Alkalisalzen des Isodiazoessigaethers kein Isodiazomethan; wenn schon der freie Isodiazoessigaether nur vorübergehend besteht und sich sehr leicht zersetzt, so sind diese Eigenschaften dem Isodiazomethan sicher in so hohem Masse eigen, dass seine Existenz bezweifelt werden muss.

Nun hat allerdings Curtius die „Base“ von der empirischen Formel $CN_2H_2$, die, wie schon erwähnt, alle wesentlichen Eigenschaften des soeben beschriebenen Destillates zeigt, auf andere Weise, nämlich beim Stehen der mit verdünnter Natronlauge versetzten wässrigen Lösung von sogenannten triazoessigsaurem d. i. bisdiazoessigsaurem Natron, und auch durch Erhitzen des zugehörigen Aethers mit conc. Ammoniak erhalten, wobei die Base im letzteren Falle durch Alkohol als amorphes, weisses Pulver gefällt wurde, das in Wasser äusserst leicht löslich war.

Ich habe deshalb beide Versuche wiederholt und bin zu folgendem Resultat gekommen:

Nach Curtius Angaben „über das Verhalten von Triazoessigsäure gegen verdünnte Alkalien“ soll sich das Alkalisalz hierbei langsam zersetzen und ein wässriges Destillat liefern, das die Verbindung $CN_2H_2$ enthalte. Ich konstatiere dagegen, dass zwar das rohe Salz ein

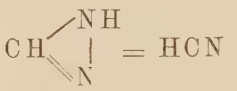
solches Destillat in geringer Menge erzeugt, dass aber ganz reines bisdiazoessigsaures Natron in wässriger Lösung mit verdünnter Natronlauge monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen kann, ohne beim Destillieren ein flüchtiges Produkt und beim nachherigen Ansäuern etwas anderes als freie Bisdiazoessigsäure zu liefern. Dies hat Curtius übrigens im Text derselben Arbeit selbst ausdrücklich hervorgehoben. Das aus unreinem, namentlich direkt gefälltem, nicht ausgewaschenem bezw. nicht umkrystallisierten bisdiazoessigsaurem Natron erzeugte wässrige Destillat verhielt sich in jeder Weise wie das aus Natriumisodiazoessigaether erhaltene. Aus der gerade schwach sauer gemachten Flüssigkeit gingen die ersten Anteile von sauerer Reaktion über, sie bestanden meist aus Ameisensäure und Blausäure (als Blei und Silbersalz nachgewiesen); die nächsten Fraktionen zeigten dagegen alkalische Reaktion und enthielten Kohlensäure und Ammoniak, während der Rückstand aus Ammon- und Hydrazin-Salzen sowie Oxalsäure bestand.

Es ist deshalb höchst wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von conc. heisser Natronlauge auf Diazoessigaether nicht nur das Polymerisationsprodukt, d. i. Bisdiazoessigsaures Natron, sondern auch das Isomerisationsprodukt, d. i. das Natriumsalz des Isodiazoessigaethers entsteht; dieses wird dem nur oberflächlich gereinigten Salz leicht noch anhaften und die obigen Zersetzungsprodukte bilden. Damit erklärt sich auch die Beobachtung von Silberrad,[1]) dass bei der Darstellung von Bisdiazoessigsäure nach der Vorschrift von Curtius und Lang[2]) aus nicht gereinigtem Salz ziemlich viel Ameisensäure und Hydrazin, also die Spaltstücke der Isodiazo-Reihe auftreten.

Die Angaben von Curtius, dass aus derartigen Destillaten ein Silbersalz von der Zusammensetzung $CN_2A_{g2}$

[1]) Berichte. 33/71.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 33/532.

erhalten werden könne, glaube ich daher, trotz ihrer Stütze durch eine Analyse, nur auf einen Zufall oder ein Versehen zurückführen zu sollen, denn aus meinen sehr eingehenden Versuchen geht hervor, dass sich Isodiazomethan, wenn dasselbe überhaupt primär gebildet worden ist, jedenfalls spontan zersetzt hat und zwar wohl entsprechend der Formel:



wobei das Imid in Ammoniak und Stickstoff zerfallen und die Blausäure z. T. zu Ameisensäure verseift ist.

Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf den Ester der Bisdiazoessigsäure erhält man auch auf Zusatz von Alkohol das von Curtius[1]) beschriebene Pulver; dasselbe erwies sich aber als ein Gemisch im wesentlichen von Ammoniumkarbonat und Cyanammonium und gab daher auch mit Wasserdampf ein entsprechendes Destillat mit den oben beschriebenen Reaktionen.

Im Anschluss an diese Versuche wurde auch das Verhalten von echtem, reinen Diazoessigaether gegen alkalische Flüssigkeiten nochmals studiert. Kocht man Diazoessigaether mit der berechneten Menge 20% Kaliumkarbonatlösung bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler und destilliert dann ab, so erhält man ein gleiches Destillat, wie oben angegeben, wodurch also indirekt die Bildung von etwas Isodiazoverbindung angezeigt ist. Der Rückstand besteht aus reinem bisdiazoessigsaurem Kali, das sich nicht in obigem Sinne zersetzt. Der Versuch beweist also, dass Diazoessigaether durch alkalische Flüssigkeiten in der Hitze nicht nur zu Bisdiazoessigsäure polymerisiert und verseift, sondern auch zum Teil isomerisiert wird. Der entstandene Isodiazoessigaether

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 38/556.

zersetzt sich unter diesen Bedingungen vorzugsweise in die oben nachgewiesenen Spaltstücke, zum geringeren Teile wird er aber auch unter den Versuchsbedingungen, d. i. durch Alkalien in der Hitze polymerisiert und verseift werden, denn durch diese, freilich direkt nicht bewiesene Annahme erklärt sich am einfachsten, dass unter diesen Bedingen nicht nur die Curtius'sche Bisdiazoessigsäure, sondern auch in kleiner Menge die von Hantzsch und Silberrad [1]) aufgefundene Hydrotetrazindicarbonsäure entsteht, die ja Bis-Isodiazoessigsäure ist.

Zum Schluss noch eine kurze Bemerkung über

## Diazoessigsaure Salze.

Diazoessigsaures Kali (Natron), das zuerst von Curtius [1]) durch Verseifen von Diazoessigaether mit Alkalilauge bei gewöhnlicher Temperatur aber nur in Lösung, später in fester Form von W. Traube [2]) aus Isonitraminessigsäure erhalten wurde, lässt sich aus Diazoessigaether in fester Form bequem folgendermassen isolieren. Man schüttelt aequimolekulare Mengen Diazoessigaether und Kalihydrat in etwa 15 % wässriger Lösung auf der Schüttelmaschine 24—30 Stunden lang, bis eine klare Lösung entstanden ist und fällt mit Alkohol und Aether zunächst eine schwere, gelbe Lauge, aus der dann nach längerem Stehen gut ausgebildete, gelbe Krystallnadeln von diazoessigsaurem Kali auskrystallisieren, die trotz mehrmaligen Abspülens mit Alkohol und Aether, wohl infolge eingeschlossener Mutterlauge, ihre alkalische Reaktion beibehalten. Dieses Salz zeigt alle von Traube angegebenen Reaktionen, erweist sich also im besonderen durch die Zersetzlichkeit durch Säuren unter Stickstoffentwicklung als Salz der echten Diazoessigsäure und nicht

[1]) Berichte 33/75
[2]) Berichte 29/669.

etwa als Salz der Isodiazoessigsäure; es behält daher die bisherige echte Diazo-Formel $COOK \cdot CH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$. In conc. Kalilauge löst es sich in der Kälte auf, scheidet sich jedoch nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen, schleimig als bisdiazoessigsaures Kali wieder aus, das durch mehrmaliges Waschen mit absol. Alkohol körniges Gefüge annimmt. Diese Polymerisation von diazoessigsaurem Salz zu bisdiazoessigsaurem Salz durch conc. Alkalilaugen war bisher direkt noch nicht nachgewiesen worden.

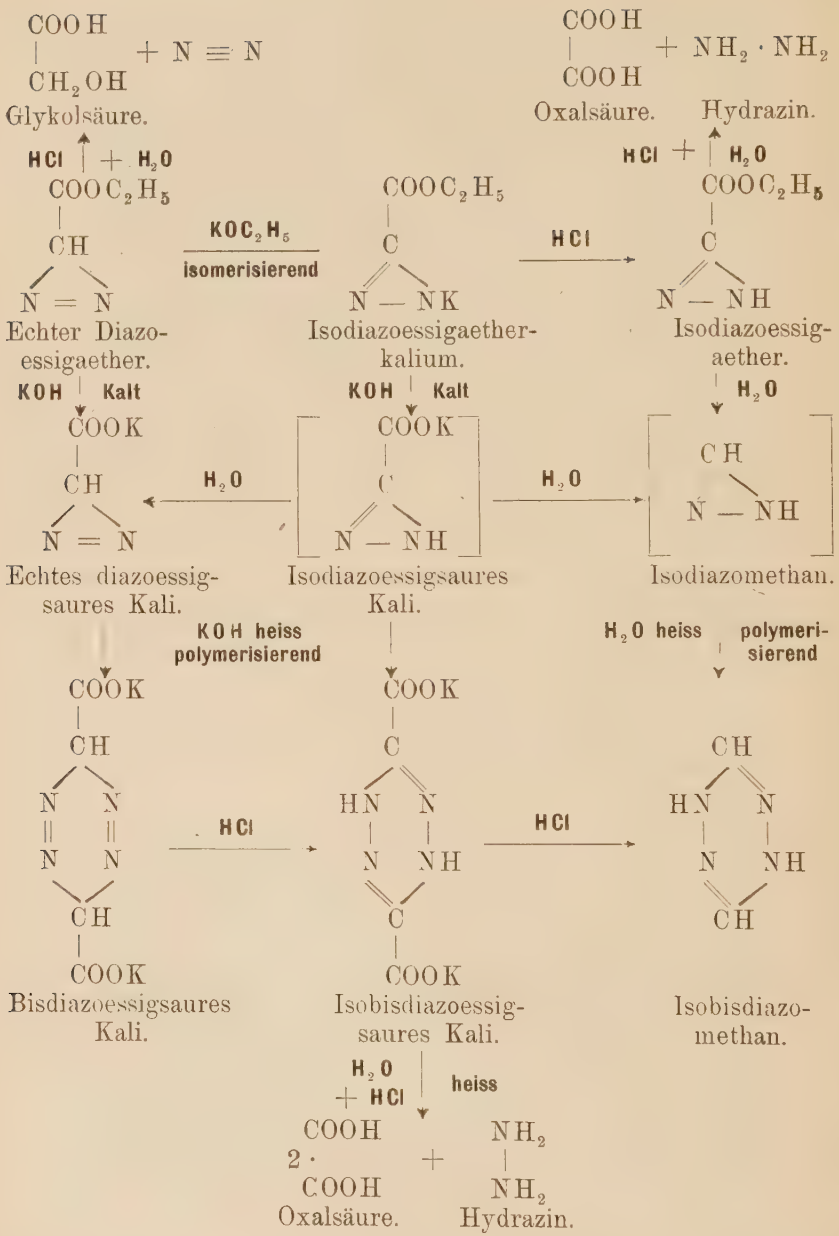
$$2\,COOK \cdot CH\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} = COOK \cdot CH\begin{matrix}N=N\\ \diagup\quad\diagdown\\ N=N\end{matrix}CH \cdot COOK$$

Wenn sich also diazoessigsaures Salz in concentriert-alkalischer Lösung beim Erwärmen in diazoessigsaures Salz verwandelt, so wird dasselbe auch für die Salze der Isodiazoreihe möglich sein und die aus Diazoessigaether in geringer Menge gebildete Bis-Isodiazoessigsäure (Hydrotetrazindicarbonsäure) wird also wohl, wie oben erwähnt durch vorherige Isomerisation des Diazoaethers zu Isodiazoessigaether und gleichzeitige Polymerisation des letzteren gebildet sein.

Ganz analog der Polymerisation von Diazo- zu Bisdiazoessigsäure lässt sich das Diazomethan zu Bisdiazomethan polymerisieren. Diese letztere Reaktion erfolgt sogar viel leichter. Wie schon v. Pechmann beobachtete, entfärben sich aetherische Lösungen von Diazomethan langsam; lässt man dieselben im direkten Sonnenlicht stehen, so ist der gelbe Rohrinhalt schon nach etwa einer halben Stunde farblos, während sich zugleich etwas Stickstoff entwickelt. Beim Öffnen ist merklicher Druck vorhanden, ein kleiner Teil des Diazomethans wird also wohl in Aethylen und Stickstoff zerfallen sein. Der Aether hinterlässt beim

Abdampfen im Exsiccator weisse Krystalle vom Schmp. 135—136°(Bisdiazomethan schmilzt unsublimiert bei 139°), die auch die für das Bisdiazomethan charakteristischen Fällungen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben.

Die Beziehungen zwischen Diazo- und Isodiazoessigaether, ihre Polymerisationen und Zersetzungen sind in der folgenden tabellarischen Übersicht dargestellt. Zu derselben ist nur zu bemerken, dass die gegen Säuren sehr empfindliche Isobisdiazoessigsäure bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bisdiazoessigsäure nicht isoliert werden kann, wohl, weil sie unter diesen Bedingungen spontan z. T. in Isobisdiazomethan, z. T. in Oxalsäure und Hydrazin gespalten wird; dass ferner statt des Isodiazomethans natürlich die Spaltstücke: Blausäure, Stickstoff und Ammoniak auftreten.


COOH
CH2OH
+ N ≡ N
Glykolsäure.
COOH
COOH
+ NH2 · NH2
Oxalsäure.
Hydrazin.
HCl
+ H2O
COOC2H5
CH
N = N
Echter Diazoessigaether.
KOC2H5
isomerisierend
COOC2H5
C
N — NK
Isodiazoessigaetherkalium.
HCl
COOC2H5
C
N — NH
Isodiazoessigaether.
KOH
Kalt
COOK
CH
N = N
Echtes diazoessigsaures Kali.
H2O
KOH
Kalt
COOK
C
N — NH
Isodiazoessigsaures Kali.
H2O
CH
N — NH
Isodiazomethan.
KOH heiss
polymerisierend
COOK
CH
N N
N N
CH
COOK
Bisdiazoessigsaures Kali.
HCl
COOK
C
HN N
N NH
C
COOK
Isobisdiazoessigsaures Kali.
HCl
CH
HN N
N NH
CH
Isobisdiazomethan.
H2O heiss
polymerisierend
H2O
+ HCl
heiss
COOH
2 ·
COOH
Oxalsäure.
+
NH2
NH2
Hydrazin.

III.

# Über nitrosaminsaure Salze, die Zwischenprodukte zwischen Nitroso- und Diazo-Körpern.

Die bekannten, wichtigen Arbeiten v. Pechmanns über das Diazomethan und seine Bildung aus Nitrosomethylurethan, wonach letzteres durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure Diazomethan liefert:

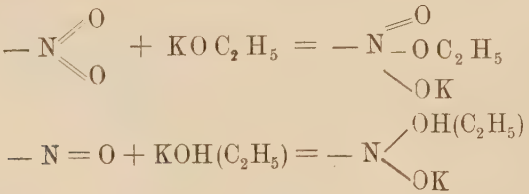
lassen noch eine Lücke erkennen; es fehlt eine Zwischenphase, welche die wirkliche Erklärung dieses Prozesses ermöglicht.

Einige dieser Zwischenprodukte, die den Verlauf des Prozesses deutlich erkennen lassen, sind von mir aufgefunden worden. Sie entstehen auf sehr einfache Weise: Nitrosoalkylurethane werden durch Berührung mit concentrierter Alkalilauge oder Alkalialkoholat unter Abspaltung von Kohlensäure, bezw. von Kohlensäureaether in feste, allerdings höchst unbeständige Salze verwandelt, die empirisch als Additionsprodukte des nicht existenzfähigen Nitrosomethans $CH_3 \cdot NH \cdot NO$ mit Kalihydrat, resp. Kaliumalkoholat erscheinen, entsprechend den Formeln

$$CH_3 \cdot N_2OH + KOH \text{ bezw. } CH_3 \cdot N_2OH + KOC_2H_5$$

Diese Salze sind natürlich nicht molekulare Anlagerungsprodukte, sondern chemische Verbindungen;

sie werden durch Addition von Alkali an die Nitrosogruppe ganz ähnlich hervorgehen, wie die bekannten Additionsprodukte von Kaliumaethylat an die Nitrogruppe bei gewissen Polynitrokörpern:



Erstere werden nach dem Vorschlage von A. Hantzsch [1]) als Derivate von Nitrosäuren bezeichnet, letztere sind daher Abkömmlinge von Nitrososäuren zu nennen. Die obigen Verbindungen derivieren im speziellen von den als solche unbekannten, primären Nitrosaminen der Fettreihe R · Alk. · NH · NO. Die durch Addition von Kalihydrat hervorgegangenen Salze sind

daher als „Nitrosaminsaure Salze“ R · Alk. · NH · N$\langle^{OK}_{OH}$,

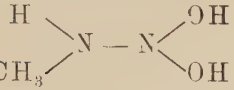
die Additionsprodukte mit Kaliumaethylat als „Nitrosaminaethersaure Salze“ R · Alk. · NH · N$\langle^{OC_2H_5}_{OK}$ zu bezeichnen.

Beide Salzreihen sind höchst unbeständig; sie zersetzen sich mit Wasser geradezu explosionsartig in Wasser bezw. Alkohol, Kaliumhydroxyd und Diazomethan.

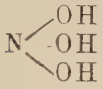
Dieser Vorgang wird wohl wieder in verschiedene Phasen zu zerlegen sein. Da er durch Wasser eingeleitet

[1]) Berl. Berichte, 32, S. 3137.

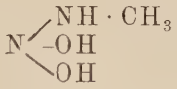
wird, ist anzunehmen, dass die methylnitrosaminsauren Salze zuerst hydrolysiert werden in Kali und freie Methylnitrosaminsäure. Die Annahme einer solchen Hydrolyse wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass diese Säure



, wenn man sie auch nicht isolieren kann, doch zufolge ihrer Konstitution jedenfalls sehr schwach sein wird, da sie als eine orthosalpetrige Säure erscheint, in der die positive Methylamidogruppe für ein Hydroxyl eingesetzt ist.



Orthosalpetrige Säure.



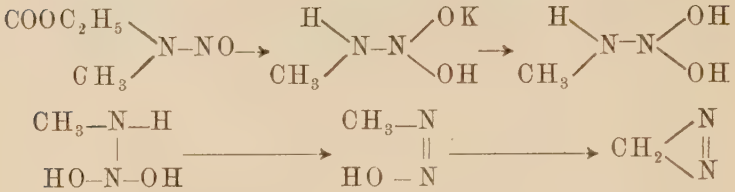
Methylnitrosaminsäure.

Die freie Säure wird sich nun zunächst in Wasser und „Syndiazomethanhydrat“ spalten:

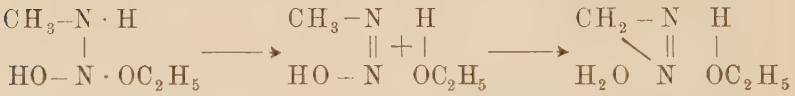
und letzteres wird endlich, da derartige offene, fette Diazokörper nicht existieren können, sich spontan zu Diazomethan anhydrisieren.

Dass diese Deutung des Vorgangs richtig ist, wird demnächst dadurch gezeigt werden, dass in der Benzolreihe, in der bekanntlich Diazohydrate $R \cdot N : N \cdot OH$, bezw. Diazotate $R \cdot N : N \cdot OMe$ existieren, derartige Zersetzungen von Nitrosaminderivaten analog erfolgen, aber bei der Bildung der Diazotate stehen bleiben. Dar-

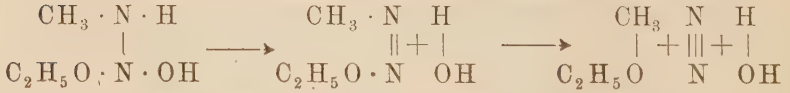
nach werden bei der Bildung des Diazomethans aus Nitrosomethylurethan folgende Phasen durchlaufen:



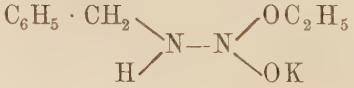
Ganz entsprechend erfolgt natürlich die Zersetzung des Alkoholat-Additionsproduktes des Nitrosomethylurethans, d. h. die Zersetzung des Salzes der Methylnitrosaminaethersäure, nur dass sich aus der hydrolytisch erzeugten Aethersäure Aethylalkohol abspaltet.



Der Zerfall kann hier indess noch in einem anderen Sinne vor sich gehen: Das Molekül der Methylnitrosaminaethersäure, bezw. ihrer Salze kann auch infolge der freien Drehbarkeit der zwei einfach (nicht doppelt) gebundenen Stickstoffatome eine andere Teilung (mit Nachbarschaft von H und OH) annehmen und in dieser zersetzt werden, wobei sich zuerst Wasser und „Syndiazomethan-Aethylaether“ und aus diesem Aethylmethylaether bilden wird.



Dieser Vorgang, der der Bildung von Phenolaethern bei den Diazobenzolkörpern durch Einwirkung von Alkoholen entspricht, findet ebenfalls, obgleich untergeordnet, statt; denn, wie ich für das benzylnitrosaminaethersaure Kali



nachweisen konnte,

entsteht hierbei stets eine gewisse Menge Benzylaethylaether. Diese Spaltung wirkt natürlich der Bildung des Diazomethans entgegen: sie tritt um so mehr in den Vordergrund, je mehr Alkohol in der Zersetzungsflüssigkeit anwesend ist, und erklärt somit auch, dass nach v. Pechmanns Vorschrift — Erwärmen von Nitrosomethylurethan mit methylalkoholischer Kalilauge — die Ausbeute an Diazomethan infolge jener Nebenreaktion erheblich hinter der theoretischen zurückbleibt. In der That lässt sich die Ausbeute bei völligem Ausschluss von Alkohol erheblich steigern. Man braucht nur die alkylnitrosaminsauren Salze erst durch concentrierte Kalilauge aus den Nitrosokörpern darzustellen und dann durch Zusatz von Wasser zu zersetzen. Aus demselben Grunde habe ich auch aus Nitrosobenzylurethan das Phenyldiazomethan $C_6H_5 \cdot CH\langle \overset{N}{\underset{N}{\|}} \rangle$ erhalten können, dessen Darstellung dem Entdecker des Diazomethans nicht gelungen ist.

---

## Experimenteller Teil.

---

**Methylnitrosaminsaures Kalium** $CH_3 \cdot NH \cdot N\langle \begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix}$.

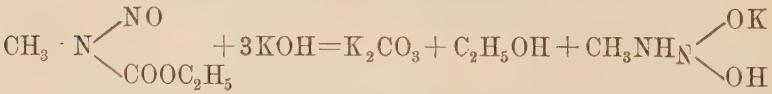
Nitrosomethylurethan, nach v. Pechmanns Vorschrift [1]) bereitet, wird in eine ganz concentrierte wässrige Lösung von Kalihydrat bei etwa 0 ° nach und nach unter Schütteln eingetragen. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Salz in weissen Schüppchen ab, die sofort auf die Thonplatte zu streichen und im Exsiccator über Natronkalk zu trocknen sind, da sie sich gegen

[1]) Berl. Berichte 28, S. 855.

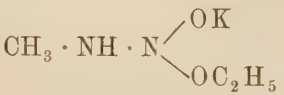
Feuchtigkeit höchst empfindlich zeigen. Da wegen dieser Eigenschaft das Salz nicht gereinigt werden kann, musste die Analyse wegen geringer Mengen adhärierenden Kalis etwas zuviel Kalium und entsprechend etwas zu wenig Stickstoff ergeben.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_5N_2O_2K$ | Berechnet: | K = 33,6 | N = 24,1 %. |
| | Gefunden: | K 1) 34,21 | N 1) 23,8 %. |
| | | 2) 33,95 | 2) 23,84 %. |

An der Luft wird das Salz durch Anziehung von Wasserdampf gelb und bläht sich infolge der Entwicklung von Diazomethan auf. Durch Berührung mit einem Tropfen Wasser zersetzt es sich geradezu explosionsartig unter rapider Entbindung von Diazomethan, das man darnach in aetherischer Lösung sehr einfach erhält, wenn man den Krystallbrei, der durch vorsichtiges Mischen von Nitrosomethylurethan mit concentriertester Kalilauge entsteht, mit viel Aether überschichtet und im Kältegemisch tropfenweise solange mit Wasser versetzt, als noch Gasentwicklung in der Lauge zu beobachten ist. Die Mutterlauge des nach obiger Vorschrift erhaltenen methylnitrosaminsauren Kaliums enthält als Spaltstücke Kohlensäure (als Bariumkarbonat nachgewiesen) sowie Alkohol (durch die Jodoformreaktion nachgewiesen). Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



**Methylnitrosamin-aethersaures Kalium**



entsteht am besten, wenn man Nitrosomethylurethan mit einer aetherischen Lösung von Kaliumaethylat versetzt,

welch' letztere man nach der Vorschrift in der vorhergehenden Arbeit bereitet. Es fällt augenblicklich als weisser, zarter Niederschlag aus, der sich gut absetzt und leicht filtrieren lässt. Dieses Salz ist etwas haltbarer als das vorher beschriebene und kann sogar mit kaltem Alkohol gewaschen und dadurch annähernd analysenrein erhalten werden.

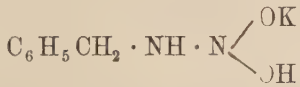
$C_3H_9N_2O_2K$ Ber.: C=25,0 H=6,2 N=19,3 K=27,1%.
Gef.: 24,2 5,9 19,1 28,2%.

Durch Übergiessen mit Wasser wird es ebenfalls sehr rasch zersetzt; hierbei wird aber nicht nur Diazomethan, sondern auch sehr viel Stickstoff und wahrscheinlich gleichzeitig Aethylmethylaether gebildet:

**Nitrosobenzylurethan,**

das zur schliesslichen Überführung in Phenyldiazomethan dienen sollte, wurde nach v. Pechmanns Vorschrift [1]) dargestellt; es ist jedoch, wenn man die überschüssige salpetrige Säure durch anhaltendes Waschen mit Wasser und verdünnter Natronbikarbonatlösung entfernt, nicht rotgelb sondern rein citronengelb. Die beobachtete rotgelbe Farbe dürfte bereits einer Verunreinigung durch Phenyldiazomethan zuzuschreiben sein, das durch Berührung mit Sodalösung leicht gebildet wird.

**Benzylnitrosaminsaures Kalium**



entsteht aus Nitrosobenzylurethan durch sehr concentrierte

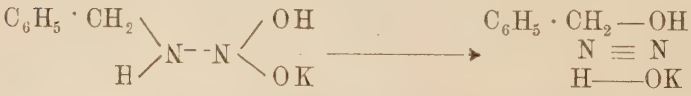
[1]) Berl. Berichte 31, S. 2644.

Kalilauge bei tiefer Temperatur als anfangs rein weisses Salz, das sich aber, namentlich beim Abpressen und Trocknen auf der Thonplatte, durch Zersetzung rötlich färbt, selbst wenn man noch so rasch und vorsichtig verfährt. Durch Abspülen mit absolutem Aether wird es zwar wieder rein weiss, indem das durch spontane Zersetzung gebildete rotgelbe Phenyldiazomethan weggewaschen wird; doch giebt sich dann diese nicht zu vermeidende Zersetzung in einem etwas zu niederem Stickstoff- und zu hohem Kali-Gehalt bei der Analyse zu erkennen.

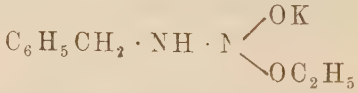
$C_7H_9N_2O_2K$ Berechnet: K = 20,3 N = 14,6 %
Gefunden: K = 21,3 N = 14,0 %
14,1 %.

Gegen feuchte Luft ist das Salz sehr empfindlich; es färbt sich zunächst unter fühlbarer Erwärmung rot und bläht sich schliesslich auf. Mit Wasser übergossen, zerfällt es lebhaft in Kalihydrat und Phenyldiazomethan:

teilweise auch in Benzylalkohol und Stickstoff:



**Benzylnitrosaminaethersaures Kalium**



entsteht wie das entsprechende methylnitrosaminaethersaure Salz durch Kaliumaethylat in aetherischer Lösung als weisses Krystallpulver, das sich im allgemeinen wie

die vorher beschriebenen Salze verhält, jedoch viel weniger beständig ist. Übergiesst man es mit etwas Wasser, so entsteht nur wenig Phenyldiazomethan; dagegen ist die Entwicklung von Stickstoff sehr reichlich und auf der schwereren Lauge schwimmt ein rötliches Öl, das sich durch fraktionierte Destillation in Benzylaethylaether und Stilben zerlegen lässt. Man erhält also aus dem Alkoholat-Additionsprodukt hauptsächlich die Spaltstücke des Phenyldiazomethans, die schon v. Pechmann bei der Verseifung von Benzylnitrosamin mittels methylalkoholischer Kalilauge statt des gesuchten Diazokörpers anscheinend ausschliesslich beobachtet hat.

**Phenyldiazomethan** $C_6H_5 \cdot CH\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix}$

tritt, wie oben angegeben, bei der Zersetzung des benzylnitrosaminsauren Kalis durch Wasser auf. Es kann ohne Isolierung des Salzes ziemlich rein dargestellt werden, indem man Nitrosobenzylurethan in die 5—6 fache Menge concentrierter Kalilauge einträgt, die Flüssigkeiten gut durchschüttelt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden einer geringen Gasentwicklung erwärmt. Nach einigem Stehen sammelt sich über der Lauge ein dunkelrotes Öl, das im Scheidetrichter abgesondert, nach dem Verdünnen durch Aether mit Wasser mehrmals ausgewaschen und hernach über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wird. Nachdem der Aether sorgfältig abgedunstet ist, erhält man als Rückstand ziemlich reines Phenyldiazomethan in Form eines braunroten Öles; dasselbe ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_6N_2$ Ber.: N = 23,7 %. Gef.: N = 1) 22,1 2) 22,5 %.

Versuche, die stickstoffreien Zersetzungsprodukte, welche den Fehlbetrag von mehr als 1 % Stickstoff verursachten

zu entfernen, waren erfolglos, da alle Reinigungsversuche im Gegenteil den Stickstoffgehalt noch mehr herabdrückten.

Phenyldiazomethan ist ein dunkelrotes, nur schwach stechend riechendes Öl, das bei schnellem Erhitzen verpufft. Auch in völlig reinem Zustande scheint es mit der Zeit Stickstoff abzugeben unter Abscheidung eines farblosen, festen Körpers, der wohl Stilben ist, aber wegen Materialmangels nicht näher untersucht wurde. Daher ist es auch bei gewöhnlichem Druck nur unter starker Zersetzung destillierbar; es hinterlässt einen farblosen, krystallinischen Rückstand vom Smp. 124° also Stilben und zerfällt demnach leicht in Stickstoff und Stilben:

$$2\,C_6H_5\cdot CH\!\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagdown N\\ \|\\ \diagdown\!\!\diagup N\end{array} = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_5 + 2\,\begin{array}{l}N\\ |||\\ N\end{array}$$

Schon durch gelindes Erwärmen mit Wasser wird es unter Stickstoffentwicklung in Benzylalkohol übergeführt, der nach der Oxydation mittels Chromsäure als Benzoesäure nachgewiesen werden kann. Duch Alkohol wird es in Benzylaether übergeführt. Es ist darnach erklärlich, dass v. Pechmann, der die Zersetzung des Nitrosobenzylurethans durch Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge vornahm, hierdurch nicht Phenyldiazomethan, sondern unter Stickstoffentwicklung nur dessen Zersetzungsprodukte und zwar Stilben einerseits und Benzylmethylaether andererseits erhielt. Auch durch sein Verhalten gegen verdünnte Säuren erweist sich das Phenyldiazomethan als echter Diazokörper; es wird unter stürmischer Entbindung von Stickstoff entfärbt und hierbei durch Salzsäure in Benzylchlorid, durch Schwefelsäure in Benzylalkohol übergeführt; auch Jod-Jodkaliumlösung wirkt analog und bildet wahrscheinlich Benzaljodid $C_6H_5CHJ_2$, während aetherische Jodlösung mit Phenyldiazomethan ebenso wenig wie mit

Diazoessigaether reagiert. Korksubstanz wird von den Dämpfen des Phenyldiazomethans rasch gebleicht.

Nach alledem zeigt das Phenyldiazomethan eine sehr grosse Ähnlichkeit mit dem Diazomethan, ist jedoch, wohl wegen seiner geringen Flüchtigkeit, viel weniger gesundheitsgefährlich; wenigstens wurden beim Experimentieren mit Phenyldiazomethan nicht die unangenehmen Erfahrungen gemacht, wie beim Diazomethan, das asthmatische Beschwerden und Exceme hervorruft.

# Lebenslauf.

Ich, Martin Lehmann, Sohn des verstorbenen Landwirts Heinrich Lehmann und dessen Ehefrau Pauline, geborene Kleinpaul, bin geboren am 16. November 1872 zu Bernsdorf, O.-L. und gehöre der evangelischen Konfession an. Ich besuchte das humanistische Gymnasium in Altona/Elbe bis zur Untertertia, alsdann das humanistische Gymnasium in Cottbus, das ich mit dem Zeugnis der Prima-Reife verliess, um mich der pharmazeutischen Laufbahn zu widmen. Oktober 1897 bezog ich die Universität Halle, studierte zunächst 3 Semester Pharmazie und nach Absolvierung des Staatsexamens mit der Note I Chemie. Im Winter-Semester 1899/1900 setzte ich meine Studien an der Universität Würzburg fort, woselbst ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch arbeitete. Vom Winter-Semester 1900/1901 ab bekleide ich die Stellung eines Unterrichts-Assistenten am chemischen Institut.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika in Halle der Herren Professoren: Baumert, Doebner, Dorn, Klebs, Kraus, v. Liszt, Riehl, Vaihinger, Volhard und Zopf,

in Würzburg der Herren Professoren:

Hantzsch, Külpe, Kraus, Medikus, Regel, Reitzenstein, Schell, Tafel, Wien und Wilken.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.

Der mündlichen Doktor-Prüfung unterzog ich mich am 16. Juli 1901.